

**Herstellung und Charakterisierung  
einer Membran-Elektroden-Einheit  
mit aromatischer Elektrolytmembran**

**Preparation and Characterization of a Membrane-  
Electrode-Assembly with an Aromatic Electrolyte**

Studienarbeit

vorgelegt von

**cand. mach. Benjamin Behncke**

**Matr.-Nr.: 2348728**

2011

Betreuer: Dipl. Ing. Stefan Helmly

Prüfer: Prof. Dr. rer. nat. K. Andreas Friedrich

Universität Stuttgart



# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die hier vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Die verwendeten Literaturquellen sind vollständig im Literaturverzeichnis angegeben.

Stuttgart, Freitag, 15. Juli 2010

Adresse:

Benjamin Behncke

Hasenweg 83

14712 Rathenow





## **Danksagung**

Diese Arbeit entstand während meiner Zeit als Studienarbeiter vom 2. Februar 2011 bis 31. Juli 2011 in der Abteilung Elektrochemische Energietechnik am Institut für Technische Thermodynamik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR) in Stuttgart.

Ich bedanke mich besonders bei meinem Betreuer Dipl. Ing. Stefan Helmly für seine sehr gute Betreuung, sein fachliches Wissen rund um die Brennstoffzelle und die offene und freundliche Arbeitsweise. Bei den Mitarbeitern des Instituts für Technische Thermodynamik bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit. Im Besonderen bedanke ich mich für das sehr gute Arbeitsklima und die fachlichen Gespräche bei Robert Leibinger, Dipl. Ing. Dennis Wittmaier, Linus Carlé, Ron Diaz, Torsten Knöri, Stefan Grube, Andreas Keller, Norbert Wagner und Mojtaba Mashmool.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich in dieser Zeit tatkräftig unterstützt hat.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>VIII</b>
<b>Nomenklatur</b>	<b>IX</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1 Funktionsprinzip der Brennstoffzelle . . . . .	4
2.2 Thermodynamik der Brennstoffzellen . . . . .	6
2.3 Kenngrößen und Verlustmechanismen in der Brennstoffzelle . . . . .	8
2.4 Die PEM-Brennstoffzelle . . . . .	12
2.4.1 Stofftransport in der PEM-Brennstoffzelle . . . . .	14
2.5 Andere Brennstoffzellen . . . . .	16
<b>3 Membran-Elektroden-Einheiten</b>	<b>17</b>
3.1 Aufbau . . . . .	18
3.1.1 Ionomermembran . . . . .	18
3.1.2 Elektroden . . . . .	22
3.1.3 Gasdiffusionsmedium . . . . .	23
3.1.4 Gasverteilerplatten . . . . .	23
3.2 Herstellung . . . . .	24
3.2.1 DLR-Herstellungsverfahren . . . . .	25
3.2.2 Weitere Herstellungsverfahren . . . . .	27
3.3 Charakterisierung . . . . .	28
3.3.1 Impedanzspektroskopie . . . . .	28
3.3.2 Strom-Spannungs-Kennlinie . . . . .	32
3.3.3 Leistungskennlinie . . . . .	34

<b>4 Versuchsdurchführung</b>	<b>35</b>
4.1 Aufbau der Testausstattung . . . . .	35
4.2 Herstellparameter und Katalysatorzusammensetzung der Membranen . . . . .	37
4.3 Prüfprogramm . . . . .	37
4.4 Sicherheitsparameter des Teststands . . . . .	40
4.5 Simulation der Widerstände . . . . .	41
4.6 Druckeinfluss trotz drucklosem Betrieb . . . . .	42
4.7 Messablauf . . . . .	43
<b>5 Auswertung und Ergebnisse</b>	<b>45</b>
5.1 Zelltemperatur und relative Gasfeuchte . . . . .	45
5.2 Einfluss von Presstemperatur und Pressdauer . . . . .	52
5.2.1 Pressdauer . . . . .	53
5.2.2 Presstemperatur . . . . .	59
5.3 Elektrodendegradation im Dauerbetrieb . . . . .	62
5.3.1 Spannungsverlust pro Stunde . . . . .	65
5.3.2 Impedanzen im Dauertest . . . . .	67
<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>77</b>
<b>7 Ausblick</b>	<b>79</b>
<b>8 Anhang</b>	<b>81</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>94</b>

# Nomenklatur

## Abkürzungen

AFC	Alkalische Brennstoffzelle
bzw.	beziehungsweise
CCM	Catalyst-Coated-Membrane
d.h.	das heißt
DMFC	Direktmethanol-Brennstoffzelle
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
FULL	Befeuchtung der Reaktionsgase von 100 %
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran
GDL	Gas-Diffusion-Layer
HUM	Befeuchtungsstufen der Membran
JST	Produktbezeichnung
JSR	Firmenname
k.A.	keine Angaben
MCFC	Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle
MEA	Membrane-Electrode-Assembly
MFC	Mass Flow Controller
OCV	Open Circuit Voltage
PAFC	Phosphorsäure-Brennstoffzelle
PEMFC	Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle
PTFE	Polytetrafluorethylen
s. Abb.	siehe Abbildung
SGL	Firmenname
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
sog.	sogenannt
u.a.	unter anderem
UI	Strom-Spannungs-Kennlinie
z.B.	zum Beispiel

**Lateinische Buchstaben**

$A$	$\text{m}^2$	Fläche
$E^0$	V	reversible Leerlaufspannung
$E_{\text{OCV}}$	V	reale Leerlaufspannung
$F$	C/mol	Faraday-Konstante $F = 96485 \text{ C/mol}$
$\Delta G$	J/mol	freie Reaktionsenthalpie
$\Delta G^0$	J/mol	freie Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen
$h$	J/kg	spezifische Enthalpie
$\Delta H$	J/mol	Reaktionsenthalpie
$h_V$	J/kg	spezifische Verdampfungsenthalpie
$I$	A	Elektrischer Strom
$i$	$\text{A/cm}^2$	Stromdichte
$i_{\text{grenz}}$	$\text{A/cm}^2$	Grenzstromdichte
$i_{\text{int}}$	$\text{A/cm}^2$	interne Stromdichte
$j$	-	imaginäre Zahl $i$
$m_{\text{tats}}$	kg	tatsächliche Luftmasse
$m_{\text{st}}$	kg	stöchiometrische Luftmasse
$m$	kg	Masse
$N_A$	$\text{mol}^{-1}$	Avogadro-Konstante ( $N_A = 6,0021318 \cdot 10^{23}$ )
$n_e$	-	Anzahl der Elektronen pro Molekül
$P$	W	Elektrische Leistung
$p$	$\text{N/cm}^2$	Partialdruck
$p_w$	$\text{N/m}^2$	Wasserdampfdruck
$p_{\text{sat}}$	$\text{N/m}^2$	Sättigungsdampfdruck
$Q$	J	Wärme
$\Delta Q$	J	freigesetzte Enthalpie
$\dot{Q}$	J/s	Wärmestrom
$q$	J/kg	bezogene Wärme
$R$	J/(molK)	universelle Gaskonstante ( $R = 8,31441$ )
$R$	$\Omega$	ohmscher Widerstand
$r$	$\Omega/\text{m}^2$	flächenspezifischer ohmscher Widerstand
sccm	$\text{cm}^3/\text{min}$	Standardkubikzentimeter unter Normbedingungen
$T$	K	Temperatur
$T_o$	K	oberes Temperaturniveau
$T_u$	K	unteres Temperaturniveau
$t$	s	Zeit

$U$		Elektrische Spannung
$\Delta U_{\text{act}}$	V	Aktivierungspolarisation
$\Delta U_{\text{int}}$	V	Ruhepolarisation
$\Delta U_{\text{ohm}}$	V	Ohmsche Verluste
$V$	$\text{m}^3$	Volumen
$W$	J/s	Leistung
$Z_{\text{CPE}}$	mOhm	Aktivierungspolarisation
$Y_0$	mOhm	Betrag der Impedanz bei Normierungsfrequenz

### Chemische Symbole

C	Kohlenstoff
$\text{CF}_2$	Kohlenstofffluorid
$\text{CF}_2$	Kohlenstoffdifluorid
$\text{CF}_3$	Kohlenstofftrifluorid
CO	Kohlenstoffmonoxid
$\text{CO}_2$	Kohlenstoffdioxid
$\text{CO}_3^-$	Kohlenstofftrioxid-Anionen
$e^-$	freie Elektronen
$\text{H}^+$	Wasserstoffionen
$\text{H}_2$	Wasserstoff
$\text{H}_2\text{O}$	Wasser
Ni	Nickel
$\text{O}_2$	Sauerstoff
$\text{O}_=$	Sauerstoff-Anionen
$\text{OH}^-$	Hydroxidionen
Pt	Platin
$\text{SO}_3\text{H}$	Sulfonsäure
$\text{ZrO}_2$	Zirkoniumoxid

### Griechische Buchstaben

$\alpha$	—	Ladungstransferkoeffizient
$\alpha_Z$	-	CPE Exponent
$\eta$	%	Wirkungsgrad
$\eta_c$	%	Carnot-Wirkungsgrad
$\lambda$	-	stöchiometrisches Luftmengenverhältnis

$\phi$	°	Phasenwinkel
$\phi_f$	%	Relative Feuchte
$\theta$	° C	Zelltemperatur
$\theta_d$	° C	Taupunktstemperatur

**Dimensionslose Kennzahlen**

e	Eulersche Zahl $e = 2,718$
---	----------------------------



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Aufbau einer Brennstoffzelle . . . . .	4
2.2	Gegenüberstellung der Wirkungsgrade von Wärmekraftmaschinen und Brennstoffzellen [5] . . . . .	8
2.3	Verlustmechanismen der Brennstoffzelle anhand der Strom-Spannungs-Kennlinie . .	9
2.4	Der Wasserhaushalt in einer PEM-Brennstoffzelle [24] . . . . .	14
3.1	Schematischer Aufbau einer Membran-Elektroden-Einheit . . . . .	18
3.2	Einteilung der Ionomermembran nach ihrer molekularen Zusammensetzung . . . .	19
3.3	Prinzipielle Struktur von Nafion® . . . . .	20
3.4	Ausschnitt aus dem molekularen Aufbau der in der Studienarbeit untersuchten aromatischen Elektrolytmembran [9] . . . . .	21
3.5	Dreiphasengebiet der Elektroden bestehend aus Katalysator, Elektrolyt und Reaktionsgasen [22] . . . . .	22
3.6	Foto einer MEA nach abgeschlossenen Versuchen . . . . .	23
3.7	Foto zweier Gasverteilerplatten im DLR-Design mit eingelegter Dichtung und aufgebrachten Zellheizungen . . . . .	24
3.8	Foto von zur Homogenisierung eingesetzten Messermühlen . . . . .	25
3.9	Foto eines Teststreifen in der Laborwaage . . . . .	26
3.10	Foto der Trockensprühanlage am DLR . . . . .	27
3.11	Foto der Heißpresse der Firma Vogt am DLR . . . . .	27
3.12	Schaubild der Prinzipien der Impedanzspektroskopie [23] . . . . .	29
3.13	Bode-Diagramm einer Elektrochemischen Impedanzspektroskopie an einer Testzelle (links), Bodediagramm mit eingezeichneten Widerständen in verschiedenen Frequenzbereichen (rechts) . . . . .	30
3.14	Nyquistdiagramm einer Elektrochemischen Impedanzspektroskopie an einer Testzelle (links), Nyquistdiagramm mit eingezeichneten Widerständen (rechts) . . . . .	30
3.15	Ersatzschaltbildelemente der elektrochemischen Impedanzspektroskopie . . . . .	32
3.16	Hysterese der JST Type C-3 . . . . .	33

3.17 Typische Strom-Leistungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle . . . . .	34
4.1 Foto des Teststands am DLR . . . . .	36
4.2 Einfahrzeiten zwischen den verschiedenen Befeuchtungsstufen . . . . .	38
4.3 Foto der an die Brennstoffzelle angeschlossenen EIS-Anlage . . . . .	40
4.4 Verwendetes Ersatzschaltbild des Brennstoffzellenaufbaus mit JSR-Membran . . . . .	41
5.1 Strom-Spannungs-Kennlinien der kommerziellen IonPower Membran (links) und der JST Type C-3 (rechts) bei voller Befeuchtung . . . . .	46
5.2 Strom-Spannungs-Kennlinien der Ion Power Membran bei 85 °C Zelltemperatur . . .	46
5.3 Strom-Spannungs-Kennlinie der Ion Power Membran bei 95 °C Zelltemperatur . . .	46
5.4 Strom-Spannungs-Kennlinie der JST Type C-3 Membran bei 85 °C Zelltemperatur . .	47
5.5 Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-3 Membran bei 95 °C Zelltemperatur .	47
5.6 Strom-Spannungs-Kennlinie der JST Type C-7 Membran bei 85 °C Zelltemperatur . .	47
5.7 Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-7 Membran bei 95 °C Zelltemperatur .	47
5.8 Bode-Diagramm der IonPower-Membran bei unterschiedlicher Befeuchtung und einer Zelltemperatur von 85 °C . . . . .	49
5.9 Bode-Diagramm der JST Type C-3-Membran bei unterschiedlicher Befeuchtung und einer Zelltemperatur von 85 °C . . . . .	49
5.10 Bode-Diagramm der JST Type C-7-Membran bei unterschiedlicher Befeuchtung und einer Zelltemperatur von 85 °C . . . . .	49
5.11 Änderung des Membranwiderstands bei unterschiedlicher Befeuchtung . . . . .	50
5.12 Stromdichtevergleich bei der Befeuchtungsstufe HUM 1 und Temperaturen von 85 °C und 95 °C . . . . .	51
5.13 Stromdichtevergleich bei der Befeuchtungsstufe HUM 1 und Temperaturen von 85 °C und 95 °C . . . . .	51
5.14 Presszeitvergleich bei 140 °C . . . . .	53
5.15 Resistive Widerstände und Kapazitäten bei einer Presstemperatur von 140 °C im Vergleich . . . . .	53
5.16 Presszeitvergleich bei 170 °C . . . . .	54
5.17 Resistive Widerstände und Kapazitäten bei einer Presstemperatur von 170 °C im Vergleich . . . . .	54
5.18 Presszeitvergleich bei 190 °C . . . . .	55
5.19 Resistive Widerstände und Kapazitäten bei einer Presstemperatur von 190 °C im Vergleich . . . . .	55

5.20	Presszeitvergleich bei 210 °C . . . . .	56
5.21	Resistive Widerstände und Kapazitäten bei einer Presstemperatur von 210 °C im Vergleich . . . . .	56
5.22	Presszeitvergleich bei 140 °C mit Einfluss der Gasdiffusionsschicht . . . . .	58
5.23	Resistive Widerstände und Kapazitäten bei einer Presstemperatur von 140 °C der MEAs im Vergleich, mit Einfluss der Gasdiffusionsschicht . . . . .	58
5.24	Strom-Spannungs-Kennlinie MEAs unterschiedlicher Presstemperatur bei 5 min Presszeit . . . . .	59
5.25	Strom-Spannungs-Kennlinie MEAs unterschiedlicher Presstemperatur bei 10 min Presszeit . . . . .	59
5.26	Resistive Widerstände der einzelnen MEAs mit unterschiedlichen Presstemperaturen bei einer Presszeit von 5 min . . . . .	60
5.27	Resistive Widerstände der einzelnen MEAs mit unterschiedlichen Presstemperaturen bei einer Presszeit von 10 min . . . . .	60
5.28	Kapazitäten der einzelnen MEAs mit unterschiedlichen Presstemperaturen bei einer Presszeit von 5 min . . . . .	61
5.29	Kapazitäten der einzelnen MEAs mit unterschiedlichen Presstemperaturen bei einer Presszeit von 10 min . . . . .	61
5.30	Dauerkennlinien der Brennstoffzellen bei 11,5 A galvanostatischem Betrieb und HUM 1-Betriebszustand . . . . .	63
5.31	Spannungsverlust der Brennstoffzellen im Dauerversuch . . . . .	65
5.32	Leerlaufspannung und Strom-Spannungs-Kennlinie nach 0 h, 72 h, 96 h und 120 h an der JST Type C-10 . . . . .	68
5.33	Nyquistdiagramm der JST Type C-10 von Dauerversuchen . . . . .	68
5.34	Widerstände der JST Type C-10 im Dauertest . . . . .	69
5.35	Kapazitäten der JST Type C-10 im Dauertest . . . . .	69
5.36	Strom-Spannungs-Kennlinie nach 0 h und 88h der JST Type C-5 . . . . .	70
5.37	Nyquistdiagramm der JST Type C-5 von Dauerversuchen . . . . .	71
5.38	Widerstände der JST Type C-5 im Dauertest . . . . .	72
5.39	Kapazitäten der JST Type C-5 im Dauertest . . . . .	72
5.40	Nyquist Diagramm der JST Type C-1 von Dauerversuchen . . . . .	73
5.41	Widerstände der JST Type C-1 im Dauertest . . . . .	73
5.42	Kapazitäten der JST Type C-1 im Dauertest . . . . .	73
5.43	Nyquist Diagramm der JST Type C-1 und JST Type C-3 von Dauerversuchen . . . . .	74

8.1	Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-1 Membran . . . . .	81
8.2	Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-2 Membran . . . . .	81
8.3	Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-4 Membran . . . . .	81
8.4	Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-5 Membran . . . . .	82
8.5	Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-6 Membran . . . . .	82
8.6	Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-7 Membran . . . . .	82
8.7	Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-8 Membran . . . . .	83
8.8	Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-9 Membran . . . . .	83
8.9	Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-10 Membran . . . . .	83
8.10	Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-11 Membran . . . . .	84
8.11	Bodediagramm der JST Type C-5 und C-6 bei Befeuchtungsstufe HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur . . . . .	84
8.12	Bodediagramm der JST Type C-8 und C-9 bei Befeuchtungsstufe HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur . . . . .	84
8.13	Bodediagramm der JST Type C-10 und C-11 bei Befeuchtungsstufe HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur . . . . .	85
8.14	Bode-Diagramm der IonPower-Membran bei unterschiedlicher Befeuchtung und ei- ner Zelltemperatur von 85 °C . . . . .	85
8.15	Bode-Diagramm der JST Type C-3-Membran bei unterschiedlicher Befeuchtung und einer Zelltemperatur von 85 °C . . . . .	85
8.17	Bodediagramm nach 96 h (links) und 120 h (rechts) Dauertest an der JST Type C-10	86
8.16	Bode-Diagramm der JST Type C-7-Membran bei unterschiedlicher Befeuchtung und einer Zelltemperatur von 85 °C . . . . .	87
8.18	Bodediagramm nach 96 h (links) und 120 h (rechts) Dauertest an der JST Type C-10	87

# Tabellenverzeichnis

2.1	Verschiedene Brennstoffe und Brennstoffzellen . . . . .	6
2.2	Reversible Zellspannungen verschiedener Brennstoffzellentypen [4] . . . . .	9
2.3	Katalysatoren und ihr Einfluß auf die Austauschstromdichte [15] . . . . .	11
2.4	Eigenschaften und Aufbau anderer Brennstoffzellentypen [4] . . . . .	16
3.1	Impedanzen im Wechselstrom- und Gleichstrombereich . . . . .	31
4.1	Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle . . . . .	36
4.2	Membranen-Elektroden-Einheiten nach Presszeit und Presstemperatur geordnet . .	37
4.3	Katalysatorbeladung der Membranen-Elektroden-Einheiten . . . . .	38
4.4	Spannungen bei Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinie . . . . .	39
4.5	Sicherheitsparameter des Teststands . . . . .	41
4.6	Startwerte der Widerstände . . . . .	42
4.7	Tabellarisches Prüfprogramm . . . . .	43
5.1	Befeuchtungsstufen geordnet nach erzielter Zelleistung . . . . .	48
5.2	MEAs mit einer Presstemperatur von 140 °C . . . . .	53
5.3	Presszeitübersicht bei 170 °C . . . . .	54
5.4	Presszeitübersicht bei 190 °C . . . . .	55
5.5	Presszeitübersicht bei 210 °C . . . . .	56
8.1	Fehler der Simulationsergebnisse in % . . . . .	86
8.2	Simulation der Widerstände für JST Type C-2 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur . . .	87
8.3	Simulation der Widerstände für JST Type C-5 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur . . .	88
8.4	Simulation der Widerstände für JST Type C-8 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur . . .	88
8.5	Simulation der Widerstände für JST Type C-3 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur . . .	88
8.6	Simulation der Widerstände für JST Type C-7 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur . . .	88
8.7	Simulation der Widerstände für JST Type C-9 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur . . .	89

8.8 Simulation der Widerstände für JST Type C-10 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur . . .	89
8.9 Simulation der Widerstände für JST Type C-6 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur . . .	89
8.10 Simulation der Widerstände für JST Type C-11 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur . . .	89
8.11 Simulation der Widerstände für JST Type C-1 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur nach 0 h Dauerversuch . . . . .	90
8.12 Simulation der Widerstände für JST Type C-1 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur nach 72 h Dauerversuch . . . . .	90
8.13 Simulation der Widerstände für JST Type C-1 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur nach 96 h Dauerversuch . . . . .	90
8.14 Simulation der Widerstände für JST Type C-1 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur nach 144 h Dauerversuch . . . . .	90
8.15 Simulation der Widerstände für JST Type C-1 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur nach 168 h Dauerversuch . . . . .	91
8.16 Simulation der Widerstände für JST Type C-1 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur nach 235 h Dauerversuch . . . . .	91
8.17 Simulation der Widerstände für JST Type C-3 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur nach 22 h Dauerversuch . . . . .	91
8.18 Simulation der Widerstände für JST Type C-5 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur nach 88 h Dauerversuch . . . . .	91
8.19 Simulation der Widerstände für JST Type C-10 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur nach 72 h Dauerversuch . . . . .	92
8.20 Simulation der Widerstände für JST Type C-10 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur nach 96 h Dauerversuch . . . . .	92
8.21 Simulation der Widerstände für JST Type C-10 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur nach 96 h Dauerversuch . . . . .	92

# 1 Einleitung

Um den Entwicklungen in der Energietechnik der Zukunft Rechnung zu tragen und den Anteil erneuerbarer Energien zu erhöhen, ist es notwendig Energie, insbesondere den elektrischen Strom, nachhaltig und klimaneutral zu erzeugen. Dies bedeutet einen schrittweisen Ausstieg aus der Energieerzeugung mit fossilen Rohstoffen und einen sukzessiven Ausbau moderner Energiesysteme. Mit dem Anstieg der Stromerzeugung aus Erneuerbaren Energien steigt auch das Interesse und die Notwendigkeit Energie zu speichern, um so die meist antizyklische Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien gezielt dann einsetzen zu können, wenn sie gebraucht wird. Die Bedeutung der Chemie für die Energiesysteme der Zukunft ist enorm und wird als Schlüsselwissenschaft der Energiebereitstellung bezeichnet [19].

Die Energie aus der Sonnenkraft kann theoretisch den gesamten Planeten mit Energie versorgen. Die Umwandlung von Sonnenenergie kann mit Hilfe regenerativer Energien in Wasserstoff oder leichte Kohlenwasserstoffe erfolgen, welche einfach zu gewinnen sind. Wasserstoff kann als stofflicher Speicher von Energie dienen, die später in Brennstoffzellen durch elektrochemische Reaktionen, bei vergleichsweise hohen Wirkungsgraden, direkt in elektrischen Strom umgewandelt werden kann. Dafür spricht die massebezogene Energiedichte des Wasserstoffs, welche deutlich höher ist als heute typischerweise eingesetzte fossile Brennstoffe wie Öl oder Erdgas. Außerdem wird die Umwandlung von Primärenergie in Wärme, als Zwischenschritt zur Nutzenergie wie in Wärmekraftmaschinen, vermieden. So kann dem Wasserstoff und den Brennstoffzellen als Energiewandler eine Schlüsselrolle bezüglich der Energieversorgung zukommen [16]. Brennstoffzellen werden als effiziente und klimaneutrale Energiewandler angesehen und können in Zukunft die Alternative zu Wärmekraftmaschinen sein. Unter den Brennstoffzellentypen ist die PEM-Brennstoffzelle mit Vorteilen bei der Effizienz, der leisen Betriebsweise, einer guten Reaktionsdynamik und einem geringen Umwelteinfluss ausgestattet. Die Forschung und Weiterentwicklung an dieser Brennstoffzelle und ihrer Komponenten ist somit notwendig und ein zukunftsträchtiges Feld der Brennstoffzellenforschung für diverse mobile und stationäre Anwendungen.

Das Institut für Technische Thermodynamik am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt in Stuttgart beschäftigt sich mit der Forschung im Bereich der Elektrochemie. Hierbei sind vor allem die Brennstoffzellen und Batterietechnologien zu nennen. Die PEM-Brennstoffzelle ist Teil dieser Forschung und wird auf verschiedene Weisen untersucht und verbessert.

Im Rahmen dieser Studienarbeit wird die Charakterisierung einer aromatischen Elektrolytmembran der Firma JSR vom Typ C in einer Membran-Elektroden-Einheit vorgenommen. Außerdem werden diese Membran-Elektroden-Einheiten in einem vom DLR etablierten Verfahren hergestellt. Dieses Verfahren wird vorgestellt und erläutert. Die optimalen Herstellparameter bezüglich Presstemperatur, Pressdauer und Katalysatorzusammensetzung sollen ermittelt werden, in-

dem verschiedene Variationen dieser Parameter im Versuch betrachtet werden. Die Membran-Elektroden-Einheiten werden mit Hilfe von Strom-Spannungs-Kennlinien und Elektrochemischer Impedanzspektroskopie in verschiedenen Betriebspunkten und in einem Dauertest charakterisiert. Am Ende dieser Arbeit soll eine Empfehlung für die Herstellungsparameter dieser Elektrolytmembran stehen, um optimale Leistungen und Effizienzen einer Brennstoffzelle mit der JST Type C genannten Elektrolytmembran zu erzielen.

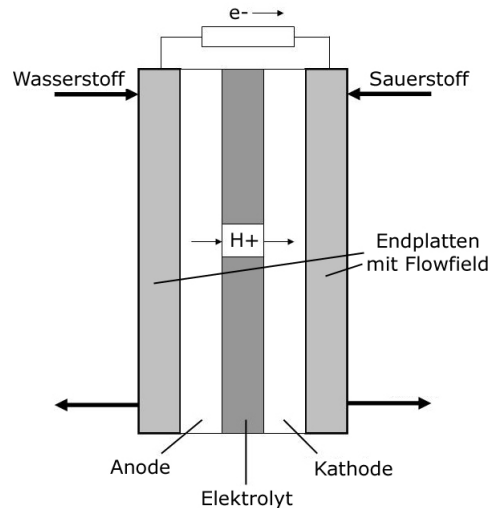


## 2 Grundlagen

Die Brennstoffzelle ist ein galvanisches Element welches durch kontinuierliche Zufuhr von Reaktionsgasen chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt werden. Durch die sogenannte elektrochemische „kalte Verbrennung“ kann die Brennstoffzelle als Energiewandler einen hohen Wirkungsgrad erzielen, basierend auf der Vermeidung von Energieumwandlungen thermischer oder kinetischer Energie in Elektrizität. Sie ist also nicht durch den thermodynamischen Carnot-Wirkungsgrad limitiert, und zeichnet sich außerdem durch einen geringen Einfluss auf die Umwelt aus. Es treten keine Emissionen von Schadstoffen oder Lärm auf, sowie keine Emission von  $\text{CO}_2$ , wenn Wasserstoff direkt als Brennstoff verwendet wird und nicht vorher reformiert wurde [5]. Dieser Umstand und der relativ einfache Gesamtaufbau ohne bewegliche Teile sind die Gründe warum diese Technologie seit 1839, der Erfindung der Brennstoffzelle durch den Physiker Sir William Grove (1811-1896), fortlaufend entwickelt wird [5]. Insbesondere in der Raumfahrt und der Automobilindustrie ist die Forschung an der Brennstoffzelle in den letzten Jahrzehnten vorangetrieben worden. In Tabelle 2.4 ist ersichtlich, dass unterschiedliche Brennstoffe und eine große Bandbreite an Arbeitstemperaturen je nach Brennstoffzellentyp zur Energieerzeugung verwendet und eingestellt werden können.

## 2.1 Funktionsprinzip der Brennstoffzelle

Eine galvanische Zelle besteht aus zwei Elektroden und einem dazwischen liegenden Elektrolyt. Die Elektroden sind Elektronenleiter, der Elektrolyt leitet idealerweise nur Ionen. Der schematische Aufbau ist in Bild 2.1 dargestellt.



**Abbildung 2.1:** Schematischer Aufbau einer Brennstoffzelle

Dieser Aufbau und die später in Kapitel 2.4 beschriebene Wirkungsweise beziehen sich auf die PEM-Brennstoffzelle und unterscheiden sich teilweise bei anderen Typen von Brennstoffzellen (je nach Brennstoff).

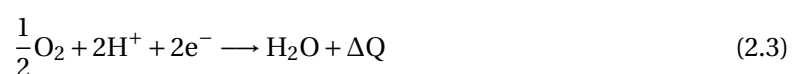
An der Anode wird das Reaktionsgas dem chemischen Prozess zugeführt, die Kathode wird mit Sauerstoff versorgt. Die ablaufende Reaktion lautet dabei



Sie setzt die Enthalpie  $\Delta Q$  frei, die in der Brennstoffzelle genutzt wird, um elektrische Energie bereit zu stellen. Die Reaktionsvorgänge an der Anode, wie sie in einer Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle (PEMFC) auftreten, sind beschrieben durch die Reaktionsgleichung



Die zugehörigen Vorgänge an der Kathode sind beschrieben durch die Reaktionsgleichung



Der Brennstoff wird an der Anode durch die Gasdiffusionsschicht zum Katalysator geleitet und dort oxidiert. Die dabei entstehenden Protonen wandern durch den Elektrolyt zur Kathode, wäh-

rend die freien Elektronen über einen außenliegenden Stromkreis fließen sobald dieser geschlossen wird. Der Sauerstoff<sup>1</sup> wird am Katalysator der Kathodenseite bereitgestellt und durch die übertragenen Elektronen und Protonen zu Wasser reduziert.

Brennstoffzellen sind in der Regel nach dem verwendeten Elektrolyt benannt. Um eine hohe Energieausbeute zu erreichen ist es wichtig, dass der Elektrolyt<sup>2</sup> bestimmte Eigenschaften erfüllt. Hierzu zählen

- gute Ionenleitfähigkeit
- möglichst geringe elektrische Leitfähigkeit
- Gasdichtigkeit
- chemische und thermische Stabilität

Des Weiteren muss für einen optimalen Betrieb der Brennstoffzelle sicher gestellt sein, dass die verwendeten Elektroden folgende Eigenschaften erfüllen

- gute Ionenleitfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit
- ausreichende Porosität um den Gastransport zu gewährleisten
- Katalysatorschicht zur Unterstützung der jeweiligen chemischen Reaktion
- geregelte Wasserzu- und abfuhr
- chemische Stabilität

Neben den Eigenschaften von Elektroden und Elektrolyt ist es außerdem notwendig die Gasversorgung sicherzustellen. Dabei ist darauf zu achten, dass Kathode bzw. Anode mit dem richtigen Gas versorgt werden und die Gasmischung innerhalb der Zelle vermieden wird, da sonst die Gase direkt reagieren ohne Elektronen abzugeben, was die Leistung der Zelle beeinträchtigt. Das Abgreifen des entstehenden Stroms sollte durch eine, wie zuvor erwähnt, gute Leitfähigkeit der Elektroden und Gasverteilerplatten unterstützt werden.

Brennstoffzellen können neben Wasserstoff auch mit unterschiedlichen Brennstoffen betrieben werden. Die Bezeichnungen anderer Brennstoffzellentypen und den möglichen Brennstoffvarianten können den Tabellen 2.1 und 2.4 entnommen werden. In den meisten Zellen wird Wasserstoff als Brennstoff verwendet, neben den in Tabelle 2.1 aufgeführten Stoffen können auch Erdgas, Biogas und Kohlegas mit anschließender Reformierung zum Betrieb genutzt werden. Weitere Einordnungen richten sich nach der Betriebstemperatur und unterteilen die Brennstoffzellen in Hoch- und Niedertemperaturzellen. In dieser Studienarbeit wird eine Niedertemperatur Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle verwendet. Der pH-Wert kann für eine Unterteilung herangezogen werden, sowie der Aggregatzustand des Elektrolyts<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>In der Regel handelt es sich dabei um Luft mit einem Sauerstoffanteil von 21 %

<sup>2</sup>Der in dieser Studienarbeit untersuchte Elektrolyt ist eine feste Membran aus unterschiedlichen Verbindungen

<sup>3</sup>fest oder flüssig

Typ	Brennstoff
Alkalische Brennstoffzelle (AFC)	Wasserstoff
Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEMFC)	Wasserstoff
Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC)	Methanol
Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC)	Methan, Wasserstoff, Kohlegas
Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC)	Wasserstoff
Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC)	Methan, Wasserstoff, Kohlegas

**Tabelle 2.1:** Verschiedene Brennstoffe und Brennstoffzellen

## 2.2 Thermodynamik der Brennstoffzellen

Vergleicht man Verbrennungskraftmaschinen mit Brennstoffzellen wird der wesentliche Vorteil der direkten Umwandlung von chemischer in elektrische Energie noch deutlicher. Da die Umwandlung von Wärme in Elektrizität mit Verlusten verbunden ist, bestimmt sich der höchste theoretisch erreichbare Wirkungsgrad bei Verbrennungskraftmaschinen durch den eingangs erwähnten Carnotschen Wirkungsgrad.

$$\eta_c = 1 - \left( \frac{T_u}{T_o} \right) \quad (2.4)$$

Dabei kennzeichnet  $T_u$  das untere Temperaturniveau, und  $T_o$  das obere Temperaturniveau des zu untersuchenden Prozesses. Das heisst je höher der Temperaturunterschied zwischen oberer und unterer Temperatur, desto höher liegt der theoretische Wirkungsgrad. Reale Wärmekraftmaschinen erreichen Wirkungsgrade von einem Drittel bis zu zwei Drittel des Carnotschen Wirkungsgrades [3].

Der Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (2.5)$$

der Brennstoffzelle hingegen ergibt sich aus anderen chemischen Zusammenhängen. Er berechnet sich aus dem Quotienten der Änderung der nutzbaren Energie  $\Delta G$ , welche sich aus der Differenz von chemischer Energie  $\Delta H$  und dem Produkt aus Temperatur und Entropie ergibt, und der Änderung der zugeführten chemischen Energie  $\Delta H$  ( wie in Gleichung 2.5 zu erkennen ist). Die Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  ist temperatur- und druckabhängig. Ist eine chemische Reaktionsgleichung



gegeben, wobei die lateinischen Buchstaben das Element darstellen und die griechischen Buchstaben für die an der Reaktion teilnehmenden Teilchen stehen, kann die Gleichung 2.6 aufgestellt werden. Hergeleitet aus der Nernst'schen Gleichung, welche die Berechnung der Potenzialdiffe-

renz einer beliebigen stromlosen galvanischen Zelle und der Summe der freien Enthalpien der Reaktionsprodukte und -edukte darstellt

$$\Delta G = \sum_{i=1}^N G_{i,\text{Produkte}} - \sum_{i=1}^N G_{i,\text{Edukte}} \quad (2.7)$$

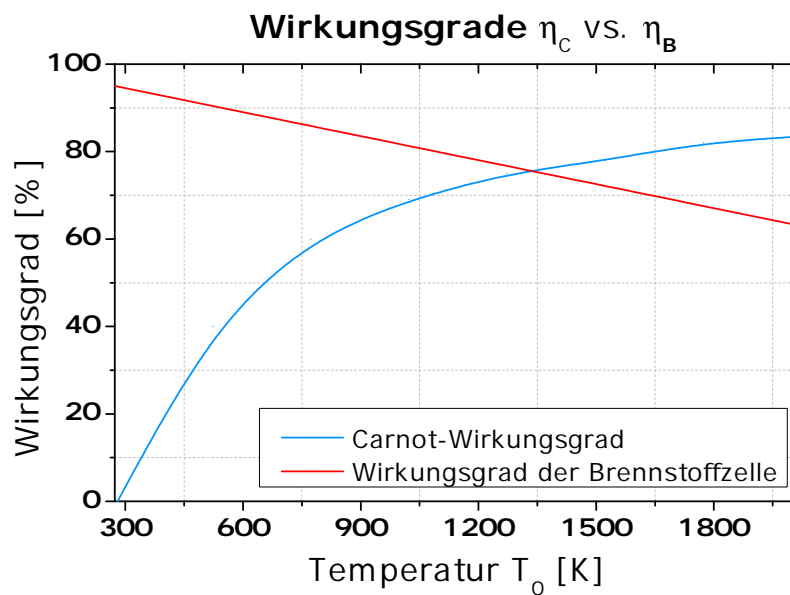
ergibt sich, dass die Partialdrücke der an der Reaktion beteiligten Gase wie in Gleichung 2.8 berücksichtigt werden müssen.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left( \frac{p_C^\gamma * p_D^\delta}{p_A^\alpha * p_B^\beta} \right) \quad (2.8)$$

- R: universelle Gaskonstante = 8,31441 J/mol K
- T: Temperatur in Kelvin

Der Wert für die freie Enthalpie  $\Delta G$  ändert sich also bei der Änderung von Temperatur und/oder der Partialdrücke. Bei der chemischen Reaktion aus Gleichung 2.1 in gasförmiges Wasser (d.h. bei Berücksichtigung des Heizwertes) wird eine nutzbare Enthalpie von 237,2 kJ/mol bei Standardbedingungen freigesetzt. Der Heizwert ist die bei einer Verbrennung maximal nutzbare Wärme, bei der Wasserdampf im Abgas nicht kondensiert. Die gesamte stoffgebundene Energie  $\Delta H$ , als Heizwert betrachtet, beträgt 241,83 kJ/mol. Bei der Berechnung mit dem Brennwert als gespeicherte chemische Energie  $\Delta H$  wird ein Wert von 285,84 kJ/mol in Formelbüchern oder Brennwerttabellen abgelesen. Der Brennwert ist per Definition die Reaktionsenthalpie des Brennstoffes bezogen auf Standardbedingungen, einschließlich der Verdampfungswärme von Feuchte und Produktwasser. Mit Gleichung 2.5 kann die maximale Effizienz einer Brennstoffzelle berechnet werden, je nachdem ob der Heiz- oder Brennwert betrachtet wird ergeben sich Werte von 98% für den Heizwert bzw. 83% für den Brennwert. Bild 2.2 zeigt die Unterschiede zwischen theoretischem Carnotschen Wirkungsgrad und dem theoretischen Brennstoffzellenwirkungsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur. Als Anmerkung sei zu erwähnen, dass ein Brennstoffzellensystem aus einer Hochtemperaturbrennstoffzelle<sup>4</sup>, kombiniert mit einer Abwärme nutzenden Gasturbine Effizienzen bis zu 80% erreichen kann [26].

<sup>4</sup>z.B.: Solid Oxide Fuel Cell (Festoxidbrennstoffzelle) 650-1000 °C



**Abbildung 2.2:** Gegenüberstellung der Wirkungsgrade von Wärmekraftmaschinen und Brennstoffzellen [5]

## 2.3 Kenngrößen und Verlustmechanismen in der Brennstoffzelle

Die Spannung welche ohne zwischengeschaltete Last von der Brennstoffzelle abgegriffen werden kann, wird als Leerlaufspannung<sup>5</sup> bezeichnet und ist eine bedeutende Kenngröße. Die Leerlaufspannung kann erste Aufschlüsse über Qualität und Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle liefern. Die reversible Zellspannung  $E^0$  kann berechnet werden, indem von der maximal abgebbaren Arbeit (Vorzeichen daher negativ) bei Standardbedingungen

$$\Delta G^0 = -n_e F E^0 \quad (2.9)$$

- $n_e$ : Anzahl der Elektronen pro Brennstoffmolekül
- $F$ : Faraday Konstante<sup>6</sup>

ausgegangen und nach  $E^0$  umgestellt wird. Für die in Gleichung 2.1 angegebene Brennstoffzellenreaktion von 1 mol Wasserstoff und einer nutzbaren Enthalpie, mit Wasser als Reaktionsprodukt, von 237,2 kJ/mol ergibt sich eine Potentialdifferenz von

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{n_e F} \quad (2.10)$$

$$E^0 = -\frac{-237,2 \text{ kJ/mol}}{2 \cdot 96485 \text{ As/mol}} = 1,23 \text{ V} \quad (2.11)$$

<sup>5</sup>auch: OCV = Open Circuit Voltage

<sup>6</sup> $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$

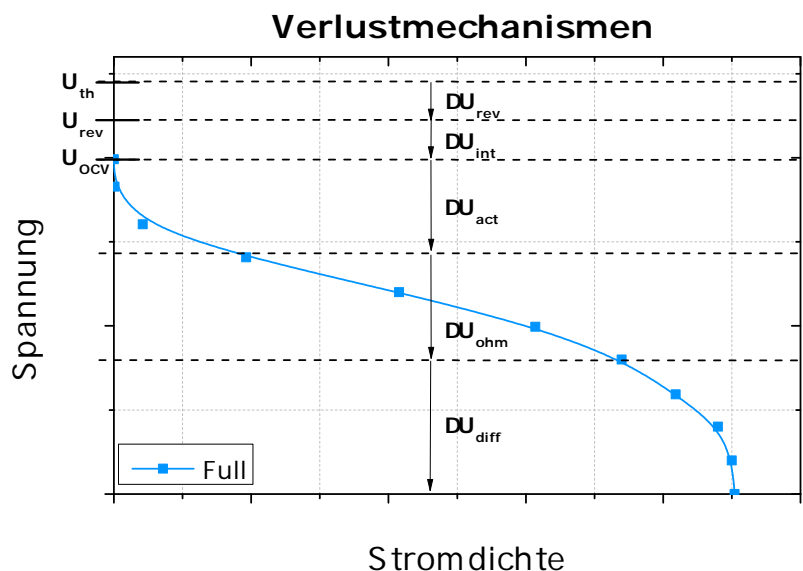
Wird Wasserdampf als Reaktionsprodukt angenommen sinkt  $E^0$  auf 1,18 V [4].

Temperatur (K)	298	353	373	478	1073
Zellentyp	-	PEMFC	AFC	PAFC	SOFC
Standardpotential (V)	1,18	1,17	1,16	1,14	0,99

**Tabelle 2.2:** Reversible Zellspannungen verschiedener Brennstoffzellentypen [4]

$E^0$  als theoretischer Wert wird aufgrund diverser Verlustmechanismen [15] in der Brennstoffzelle nicht erreicht. Die reale Leerlaufspannung  $E_{OCV}$  liegt mit Werten um 980 mV unterhalb von  $E^0$ . Dafür verantwortlich sind die zuvor genannten Verlustmechanismen der elektrochemischen Vorgänge in der Brennstoffzelle. Des Weiteren ist die Potentialdifferenz abhängig von den übertragenen Elektronen pro Brennstoffmolekül, der nutzbaren Enthalpie und der Betriebstemperatur im Brennstoff und verdeutlicht die unterschiedlichen Standardpotentiale  $E^0$ , welche in Tabelle 2.2 aufgeführt sind und die damit einhergehenden Wirkungsgrade.

Die Verlustmechanismen in der Brennstoffzelle formen die typische Strom-Spannungs-Kennlinie, welche den Strom über der Spannung aufträgt. Um die Vergleichbarkeit dieser Kennlinie zu erhöhen wird oft die Stromdichte aufgetragen, welche den Strom bezogen auf die aktive Zellfläche angibt. Die Verlustmechanismen lauten Ruhepolarisation, Aktivierungspolarisation, Ohmsche Verluste und Diffusionspolarisation.



**Abbildung 2.3:** Verlustmechanismen der Brennstoffzelle anhand der Strom-Spannungs-Kennlinie

### Ruhepolarisation

Die Ruheüberspannung ist die Differenz zwischen  $E^0$  und der gemessenen unbelasteten Zellspannung (OCV). Der Grund warum der gemessene Wert vom reversiblen Wert der Leerlaufspan-

nung abweicht ist u.a. in einem direkten Brennstoffübertritt von der Anodenseite zur Kathodenseite begründet. Dort kommt es an dem aufgebracht Katalysator zur chemischen Reaktion mit Sauerstoff. Dabei handelt es sich um kleine Mengen von verbrauchtem Brennstoff, dessen Elektronen keinen Beitrag zur elektrischen Arbeit mehr leisten können [15]. Außerdem kann ein Elektrolyt mit einer nicht gewollten elektrischen Leitfähigkeit zu internen Strömen führen, die zu vermeiden sind. Dadurch sinkt das theoretisch mögliche Potential und die Leerlaufspannung liegt unter dem reversiblen Wert der jeweiligen Brennstoffzelle.

$$\Delta U_{\text{int}} = \left( \frac{RT}{2\alpha F} \right) \ln \left( \frac{i_{\text{int}}}{i_0} \right) \quad (2.12)$$

- $\alpha$ : Ladungstransferkoeffizient = 0,5<sup>7</sup>
- $i_{\text{int}}$ : interne Stromdichte in der Zelle
- $i_0$ : Austauschstromdichte<sup>8</sup>

Dieser Verlustmechanismus kann in der Betrachtung neben den anderen Verlusten in der Regel vernachlässigt werden, wichtig zu betrachten ist er in Zusammenhang mit der Direkt-Methanol Brennstoffzelle und bei Degradationsprozessen<sup>9</sup>. Dennoch kann eine absinkende Leerlaufspannung auf Durchlässigkeit bzw. auf die Alterung der Membran hindeuten.

### Aktivierungspolarisation

Die Aktivierungspolarisation, oder auch Durchtrittsüberspannung, beschreibt den Spannungsabfall aufgrund von Geschwindigkeitslimitierungen der elektrochemischen Teilreaktion einer Elektrode. Da dieser Verlustmechanismus von der Stromdichte abhängig ist, lässt sich die Überspannung mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung

$$i = i_0 e^{\left( \frac{2\alpha F \Delta U_{\text{act}}}{RT} \right)} \quad (2.13)$$

- $\Delta U_{\text{act}}$ : Aktivierungsüberspannung
- $i$ : Stromdichte

herleiten. Die Stromdichte kennzeichnet die Stromverteilung im Leiter und dient als Maß für die elektrische Belastbarkeit [3]. Aufgelöst nach der Aktivierungsüberspannung  $\Delta U_{\text{act}}$  ergibt sich für den Verlustmechanismus der Aktivierungspolarisation

<sup>7</sup> experimentell

<sup>8</sup> Bildlich gesprochen ist dies der Strom welcher zwischen den Elektroden und dem Elektrolyt hin- und herwandert wenn die Stromdichte gleich null ist. Dieser Wert sollte hoch sein, und steht für eine aktive Elektrode. [15]

<sup>9</sup> Alterung



$$\Delta U_{\text{act}} = \left( \frac{RT}{2\alpha F} \right) \ln \left( \frac{i}{i_0} \right) \quad (2.14)$$

Diese Gleichung verdeutlicht, dass ein höherer Wert für  $i_0$  die Aktivierungsüberspannung senkt und daher besser für die Effizienz der Brennstoffzelle ist [15]. Es ist möglich den Wert für die Austauschstromdichte um das bis zu 100-fache zu erhöhen, indem die Zelltemperatur erhöht wird. Außerdem können bewährte Katalysatoren verwendet werden, welche in Tabelle 2.3 aufgeführt sind. Eine Erhöhung der Elektrodenoberfläche führt auch zu einer höheren Austauschstromdichte und kann mit einer größeren Porosität der Elektroden erreicht werden. Indem der Eingangsdruck der Reaktanden erhöht wird und von Luft auf reinen Sauerstoff als Reaktionspartner gewechselt wird, kann überdies eine Verbesserung der Austauschstromdichte erreicht werden.

Metall	$i_0 \text{ } Acm^{-2}$
Pb	$2,5 * 10^{-13}$
Zn	$3 * 10^{-11}$
Ag	$4 * 10^{-7}$
Ni	$6 * 10^{-6}$
Pt	$5 * 10^{-4}$
Pd	$4 * 10^{-3}$

**Tabelle 2.3:** Katalysatoren und ihr Einfluß auf die Austauschstromdichte [15]

### Ohmsche Verluste

In einem stromdurchflossenen Leiter entstehen Verluste wenn Ladungsträger wie Ionen oder Elektronen durch ebendiesen fließen und dabei eine Potentialdifferenz erzeugen. Die ohmschen Verluste werden hauptsächlich durch einen Stromfluss durch den Elektrolyt hervorgerufen. Aber auch die Elektroden, bzw. die Stromanschlüsse können ohmsche Verluste in nennenswerter Höhe verursachen [15]. Diese Verluste sind unabhängig von der chemischen Reaktion und ihrer Reaktionsgeschwindigkeit.

$$\Delta U_{\text{ohm}} = ir \quad (2.15)$$

- $r$ : flächenspezifischer ohmscher Widerstand in  $\Omega/m^2$

Um die Ohmschen Verluste so gering wie möglich zu halten, sollten Elektroden mit hoher elektrischer Leitfähigkeit und Materialien mit kleinen spezifischen Widerständen verwendet werden. Des Weiteren sollte das Elektrolyt so dünn wie möglich gefertigt werden, ohne dabei die Stabilität und Temperaturbeständigkeit zu beeinflussen [15].

### Diffusionspolarisation

Insbesondere bei hohen Strömen kann es in der Brennstoffzelle dazu kommen, dass die zugeführten Reaktanden den angeforderten Leistungsbedarf nicht decken können und die Reaktion limitieren. Speziell Luftsauerstoff kann eine kritische minimale Konzentration unterschreiten und so zu Diffusionsüberspannungen führen. Dieses Phänomen kann auch auf der Anodenseite auftreten, wenn Wasserstoff bei hohen Strömen nur limitiert für die Reaktion zur Verfügung steht und der Eingangsdruck absinkt. Außerdem kommt es neben dem hohen Verbrauch an Reaktanden auch zu einer erhöhten Produktion von Wasser. Die Diffusionspolarisation ist beschrieben durch

$$\Delta U_{\text{diff}} = \left( \frac{RT}{nF} \right) \ln \left( 1 - \frac{i}{i_{\text{grenz}}} \right) \quad (2.16)$$

- $i_{\text{grenz}}$ : Grenzstromdichte

Ein empirischer Ansatz liefert neben der oben angegebenen Formel weitere gute Ergebnisse und wurde in der Veröffentlichung “Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation” von Junbom Kim publiziert.

Dieser Verlustmechanismus ist insbesondere bei solchen Brennstoffzellen zu beachten die durch Wasserstoff aus einem Reformer versorgt werden und somit, bei hohen Stromdichten, nicht schnell genug mit Wasserstoff versorgt werden können. Ferner sollte die Sauerstoffzufuhr gesichert sein und das Wassermanagement der Zelle auf die hohe Konzentration an Produktwasser eingestellt werden.

## 2.4 Die PEM-Brennstoffzelle

Die meisten Brennstoffzellen sind nach ihrem Elektrolyt benannt, so auch die PEM-Brennstoffzelle. Die Abkürzung PEM steht hierbei als Bezeichnung für Polymer-Electrolyte-Membrane bzw. Proton-Exchange-Membrane und lässt damit erkennen, dass es sich bei dem hier verwendeten Elektrolyt um eine Polymermembran handelt. Diese Bezeichnung impliziert gleichzeitig dass es sich um eine Feststoffmembran handelt. Die chemische Reaktion welche in dieser Zelle abläuft wurde in Gleichung 2.1 erwähnt und besprochen. Auf der Anodenseite findet eine Oxidation statt, wodurch zwei Elektronen und zwei Protonen zur Verfügung gestellt werden. Während die Protonen durch die semipermeable Membran wandern, fließen die Elektronen über den elektrischen Leiter und verrichten an einem Verbraucher elektrische Arbeit. Auf der Kathodenseite wird Sauerstoff mittels der Elektronen und den durch die Membran tretenden Protonen reduziert und es bildet sich gasförmiges oder flüssiges Wasser auf der Kathodenseite. Das Ausgangsmaterial für die Membranen ist das Polymer Ethen. Polyethylen entsteht wenn

die Doppelbindung der Kohlenstoffatome des Ethen aufgebrochen werden. Dadurch liegen lange Ketten von Kohlenwasserstoffen vor. Diese können als Membrangrundmaterial verwendet werden. Dieses Material hat einen starken physikalischen Zusammenhalt und kann sehr dünn hergestellt werden. Wie weiter oben im Text erwähnt sollte als Mindestanforderung eine gute Ionenleitfähigkeit, aber idealerweise eine elektrische Leitfähigkeit vermieden werden. Die chemischen Eigenschaften und die Hydrophobizität wird verbessert, wenn die Wasserstoffgruppen des Polyethylens durch Fluorgruppen ausgetauscht werden. Es entsteht Polytetrafluorethylen<sup>10</sup>. Durch das Sulfonieren<sup>11</sup> von Teflon können weitere Verbesserungen, wie erhöhte Temperaturbeständigkeit und schnellere Diffusion von Wasser, des Ionomers vorgenommen werden und die Eigenschaften an die Anforderungen in Brennstoffzellen angepasst werden. Das dabei entstehende Ionomer heißt Nafion® und ist ein eingetragenes Warenzeichen der Firma DuPont. Es findet weite Verbreitung in unterschiedlichen Brennstoffzellen<sup>12</sup> und anderen chemischen Anwendungen wie der Chlor-Alkali-Elektrolyse oder der Wasserelektrolyse [11]. Da die Protonenleitfähigkeit der Membran abhängig ist von einem flüssigen Wasserinhalt kann die Zelle nicht bei Temperaturen über 100°C betrieben werden [17].

Die Eigenschaften der PEM-Brennstoffzelle sind im Folgenden zusammengefasst

- gute Ionenleitfähigkeit und damit eine gute Leistung<sup>13</sup>
- relativ niedrige Arbeitstemperatur (80 °C)
- chemische und mechanische Stabilität
- am weitesten entwickelte Brennstoffzelle
- Dynamik durch kurze Anlaufzeiten

Dem entgegen stehen die Nachteile

- teure Materialien (Platin als Katalysator)
- große Kühlflächen durch niedrige Arbeitstemperatur
- komplexes Wassermanagement
- kann nur mit Wasserstoff betrieben werden
- komplexes System

---

<sup>10</sup>auch: Teflon

<sup>11</sup>Einbringen einer Sulfonsäuregruppe  $\text{SO}_3\text{H}$  in eine organische Verbindung

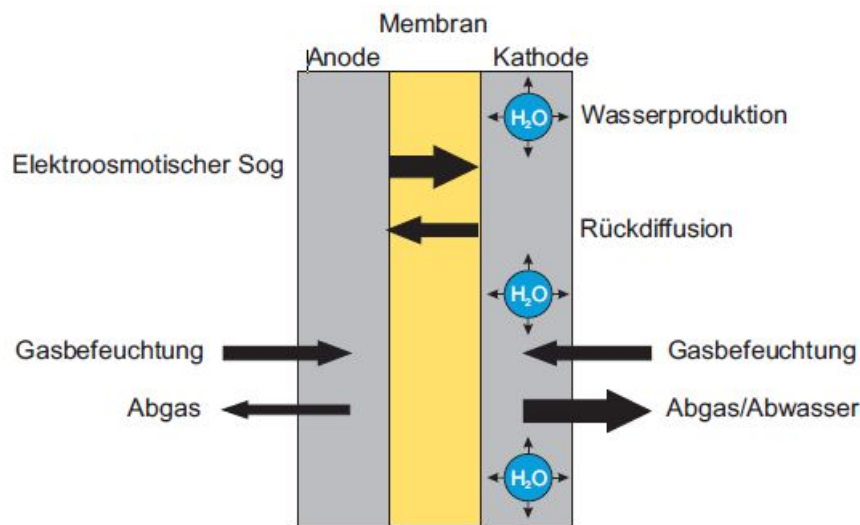
<sup>12</sup>PEM, DMFC

<sup>13</sup>Größenordnung:  $1\text{ W/cm}^2$

### 2.4.1 Stofftransport in der PEM-Brennstoffzelle

Mit dem Stofftransport in der Brennstoffzelle wird zum einen der Gastransport an die Elektroden hin zur Membran bezeichnet, aber auch der Wassertransport in der Zelle. Die Kontrolle des Wasserhaushalts hat dabei eine nachhaltige Wirkung auf Leistung und Lebensdauer der Brennstoffzelle. Eine trockene Ionomermembran hat einen hohen ohmschen Widerstand [24], die Temperatur in der Membran steigt an und kann durch eine hohe Wärmeentwicklung zur Zerstörung der Membran führen. Feuchtigkeitsschwankungen in der Membran führen zu mechanischen Belastungen, bedingt durch die Quellung der Membran bei Feuchtigkeitsaufnahme. Negative Auswirkung hat auch ein zu hoher Wassergehalt in der Membran. Er führt dazu dass sich flüssiges Wasser in den Poren der Gasdiffusionsschicht und den Elektroden sammelt und die Zuströmung der Reaktionsgase verhindert. Durch den langsameren Zufluß von Reaktionsgasen setzt die zuvor beschriebene Diffusionspolarisation bei vergleichsweise kleinen Stromdichten ein.

Zu den verschiedenen Wassertransportmechanismen in der Brennstoffzelle gehören die Wasserproduktion durch die kalte Verbrennung an der Kathode, die Rückdiffusion von Wasser von Kathode zu Anode und der elektroosmotische Sog. Eine weitere entscheidende Rolle spielt die Befuchtung der Reaktionsgase vor dem Eintritt in die Zelle [24].



**Abbildung 2.4:** Der Wasserhaushalt in einer PEM-Brennstoffzelle [24]

Der elektroosmotische Sog erklärt die Wanderung des Wassers in den Membranporen und ruft bei hohen Stromdichten eine einseitige Austrocknung der Anode hervor. Die Austrocknung wird gestoppt oder verlangsamt wenn die Rückdiffusion des Wassers durch den Konzentrationsgradienten zwischen Anode und Kathode groß genug ist. Definitionsgemäß beschreibt die Elektroosmose den Effekt, dass beim Anlegen einer Spannung an eine unbewegliche Festkörperoberfläche eine laminare Flüssigkeitsströmung parallel zur Grenzfläche auftritt [14]. Eine Phasengrenze Elektrode-Elektrolyt<sup>14</sup> entsteht durch die Gasversorgung mit den Reaktionsgasen, die Phase mit

<sup>14</sup>Doppelschicht

der höheren Permittivität lädt sich positiv, die Kapillarwand negativ auf. Die Protonen werden so in ihrer Hydrathülle vom Plus- zum Minuspol transportiert.

Die Befeuchtung der Reaktionsgase ist vom Massenstrom und der Temperatur abhängig. Um zu ermitteln wieviel Wasserdampf relativ zur maximalen Wasserdampfmenge enthalten ist, muss das prozentuale Verhältnis zwischen momentanen Wasserdampfdruck  $p_w$  und Sättigungsdampfdruck  $p_{\text{sat}}$  errechnet werden.

$$\phi_f = \left( \frac{p_w}{p_{\text{sat}}} \right) * 100\% \quad (2.17)$$

Eine relative Feuchte  $\phi_f$  von 100% steht für die Kondensation von flüssigem Wasser und bildet Tropfen aus, die wie zuvor beschrieben negative Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle haben. Eine starke Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks führt vor allem direkt an der Membran dazu, dass eine genaue Bestimmung der relativen Feuchte nicht möglich ist [22]. Um die Feuchtigkeit der zugeführten Gase einzustellen wird bei der vorliegenden Studienarbeit die Taupunkttemperatur  $\theta_d$  in den Bubbler für verschiedene relative Feuchten eingestellt. Das heißt es wird die Temperatur eingestellt, bei der die Kondensatbildung gerade einsetzt. Die Temperatur  $\theta$  steht hier für die Temperatur der Zelle und  $\phi_f$  die gewünschte relative Feuchte darstellt. Die Gleichung

$$\theta_d(\phi_f, \theta) = \frac{241,2 * \ln\left(\frac{\phi_f}{100}\right) + \frac{4222,03716 * \theta}{241,2 + \theta}}{17,5043 - \ln\left(\frac{\phi_f}{100}\right) - \frac{17,5043 * \theta}{241,2 + \theta}} \quad (2.18)$$

für die Berechnung basiert auf der relativen Feuchte des Reaktionsgases und der Membran- bzw. Zelltemperatur. So können die relativen Feuchten der Membran mit Hilfe der Befeuchtungstemperatur eingestellt werden.

## 2.5 Andere Brennstoffzellen

	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
<b>Elektrolyt</b>	Polymer-Ionen-Membran	Potassium Hydroxid Asbest-Matrix	Flüssige Phosphorsäure in Siliciumkarbid	dotiertes $\text{ZrO}_2$ (Keramik)
<b>Elektroden</b>	Übergangsmetall	Kohlenstoff	Nickel und Nickeloxid	Ni – $\text{ZrO}_2$ Metallcermet
<b>Katalysator</b>	Platin	Platin	Elektrodenmaterial	Elektrodenmaterial
<b>Strom-abnehmer</b>	Metall	Graphit	Rostfreier Stahl oder Nickel	Nickel, Keramik, oder Stahl
<b>Arbeits-temperatur</b>	65–220 °C	205 °C	650 °C	600-1000 °C
<b>Proton</b>	$\text{OH}^-$	$\text{H}^+$	$\text{CO}_3^-$	$\text{O}^-$
<b>Produkt-wasser</b>	dampfförmig	dampfförmig	gasförmig	gasförmig
<b>Wärme-management</b>	Prozessgas, Elektrolyt-zirkulation	Prozessgas, flüssiges Kühl-medium	Prozessgas, internes Reformieren	Prozessgas, internes Reformieren

**Tabelle 2.4:** Eigenschaften und Aufbau anderer Brennstoffzellentypen [4]

### **3 Membran-Elektroden-Einheiten**

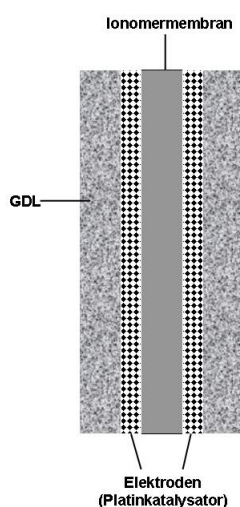
Die Membran-Elektroden-Einheit wird als MEA<sup>1</sup> bezeichnet und ist der Verbund der beiden Elektroden und der Elektrolyt-Membran. Die MEA besteht neben den Elektroden und der Ionomer-membran außerdem aus Gasdiffusionsschichten um die chemische Reaktion der Brennstoffzelle zu begünstigen. Nachfolgend wird der Aufbau, die Herstellung und die Charakterisierungsmethoden erläutert, die in dieser Studienarbeit durchgeführt, bzw. herangezogen werden.

---

<sup>1</sup>Membrane-Electrode-Assembly

### 3.1 Aufbau

Die Membran-Elektroden-Einheit besteht aus der semipermeablen Membran für den Protonen-transport, den angrenzenden Reaktionsschichten, den Gasdiffusionsschichten und den außenliegenden Gasverteilerplatten. Die schematische Darstellung in Bild 3.1 veranschaulicht den Aufbau. Beim Einbau wird eine ein- oder zweiseitige Dichtung eingebracht um das Ausströmen von Reaktionsgasen zu verhindern. Eine einseitige Dichtung wird auf Anodenseite angebracht um das Austreten von Wasserstoff zu verhindern, das Dichtungsmaterial besteht aus elastischen Kunststoffen die Wasserstoff vor dem Übertritt an die Umwelt oder an die Kathodenseite verhindern.



**Abbildung 3.1:** Schematischer Aufbau einer Membran-Elektroden-Einheit

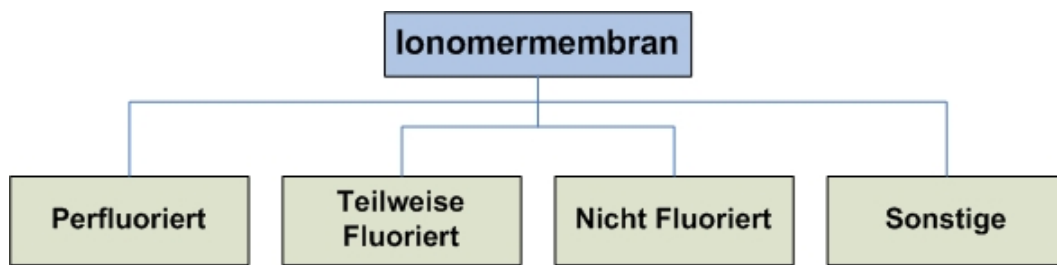
#### 3.1.1 Ionomermembran

Die Ionomermembran dient als Elektrolyt, Katalysatorträger und Separator für die Reaktionsgase. Sie ist das zentrale Element zwischen der anoden- und kathodenseitigen Halbzellenreaktion. Zentraler Wirkungsmechanismus ist der Aufbau der Membran aus hydrophilen und hydrophoben Bestandteilen. Dieser Aufbau begünstigt die mechanische Stabilität der Membranen durch hydrophobe Bestandteile und die ionische Leitfähigkeit mittels hydrophiler Anteile. Ein optimales Verhältnis dieser beiden Phasen im Aufbau der Membran begünstigt eine hohe Energieausbeute und eine längere Lebensdauer.

Die Einteilung der Ionomermembran unterscheidet allgemein zwischen Perfluorierten, teilweise Fluorierten, Nichtfluorierten Membranen und Membranen mit einem davon unterschiedlichen Aufbau. [13]

Die Dicke der Polymermembran variiert von 5-50  $\mu\text{m}$ , dieser Wert lag vor zehn Jahren noch bei 50-150  $\mu\text{m}$ . Diese Entwicklung basiert auf der besseren Ionenleitung für dünne Ionomere und wurde im Grundlagenkapitel schon einmal erwähnt. Im Folgenden werden die Perfluorierten und





**Abbildung 3.2:** Einteilung der Ionomermembran nach ihrer molekularen Zusammensetzung

nichtperfluorierten Ionomermembranen genauer erläutert, da beide Typen in der vorliegenden Arbeit getestet werden.

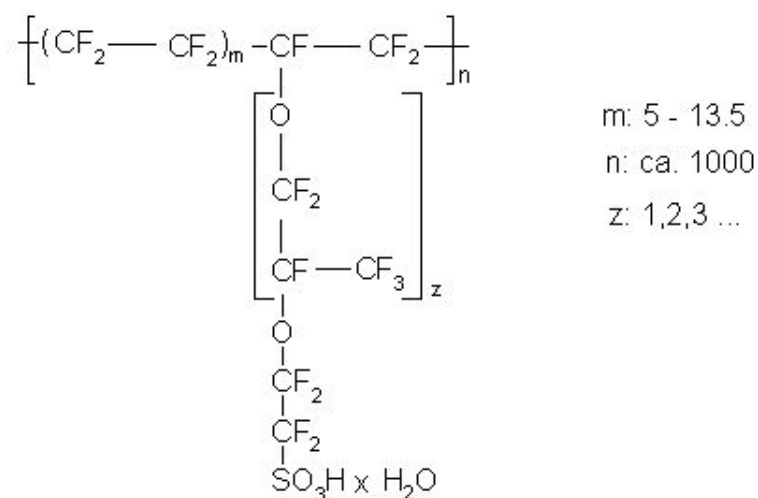
### **Perfluorierte Ionomermembranen**

Die Perfluorierten Ionomermembranen bestehen aus Fluorkohlenstoffhaupt- und seitenketten und einer Sulfonsäureendgruppe. Die am weitesten verbreiteten kommerziellen Membranen sind Entwicklungen der Firma DuPont. Die Vorteile dieser Membranen liegen in der chemischen Stabilität und der guten Leistungsfähigkeit zusätzlich zu einer langen Lebensdauer. Die Nachteile sind die hohen Kosten sowie die umweltunverträglichen Herstellungsmethoden, unter anderem aufgrund des Einsatzes von Fluor. Beim Einsatz in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen sinkt die Leitsung drastisch aufgrund der hohen Methanoldurchlässigkeit der Membran [13].

Als wichtigster Vertreter der Perfluorierten Ionomermembranen zählt Nafion®. Wie zuvor erwähnt ist Nafion® eine kommerzielle Polymermembran der Firma DuPont. Nafion® leitet den elektrischen Strom mit einer Überföhrungszahl von 1, d.h. das Proton transportiert 100 % des Stroms. Die Überföhrungszahl gibt laut Definition an, welcher Bruchteil des elektrischen Stroms von einer bestimmten Ionensorte transportiert wird. Nafion® verhält sich wie 1-molare Schwefelsäure, ist mechanisch und chemisch stabil, leicht und bis 100 °C auch in aggressiven Medien funktionsfähig. Auf eine Befeuchtung der Membran von über 30 % muss geachtet werden. Die Druckunterschiede an Anoden- und Kathodenseite dürfen nicht zu stark ansteigen, da sonst ein Gasdurchbruch durch die Membran die Folge ist. Dünne Membranen liefern die besten Leistungsdaten in der Brennstoffzelle, neigen aber eher zum Wasserstoffdurchbruch. Bei einer Temperatur die über 90 °C liegt kommt es zur Zerstörung der Sulfonsäuregruppen  $\text{SO}_3\text{H}$  und die Zusammensetzung der Membran ändert sich.

Nafion wird aus Tetrafluorethen und Perfluorpropen hergestellt. Ausgangsmaterial ist Ethen, mit den Zwischenstufen Polyethylen und Teflon hin zum Perfluorsulfonat. An die hydrophobe Fluorkohlenstoffhauptkette sind über Sauerstoffbrücken Seitenketten aus ebenfalls Fluorkohlenstoffkohlenstoffen gebunden, welche mit einer hydrophilen Sulfonsäuregruppe enden. Die Sulfonsäuregruppen sind bei ausreichender Befeuchtung für die Protonenleitfähigkeit verantwortlich. Beim Aufquellen der Membran entstehen kugelartige Hohlräume, sog. Ionische Cluster, die durch enge Kanäle verbunden sind. Solvatisierte Kationen können durch diese Kanäle wandern. Während des Betriebs der Brennstoffzelle entstehen an der Anode  $\text{H}^+$ -Ionen. Mit einer Hydrathülle umge-

ben treten diese in die Membran ein und verursachen einen Ladungsüberschuss. Durch diesen Ladungsüberschuss werden an der Kathode wieder Kationen abgegeben. Die Kationen stehen für die Sauerstoffreduktion zur Verfügung. Membranen aus Perfluorsulfonat, wie Nafion® oder Flemion®<sup>2</sup> finden breite Anwendung in Brennstoffzellen wenn es um kommerzielle Polymermembranen geht. Dennoch sind die Anwendungsgebiete durch die Arbeitstemperaturen von 0-80°C beschränkt. Dies ist bedingt durch die schlechte ionische Leitfähigkeit im Bereich um den Gefrierpunkt und die sich rapide verschlechternden thermo-mechanischen Eigenschaften bei Temperaturen über 80°C. Die Haltbarkeit der Membran nimmt überdies ab und ist für praktische Anwendung dadurch nicht interessant.



**Abbildung 3.3:** Prinzipielle Struktur von Nafion®

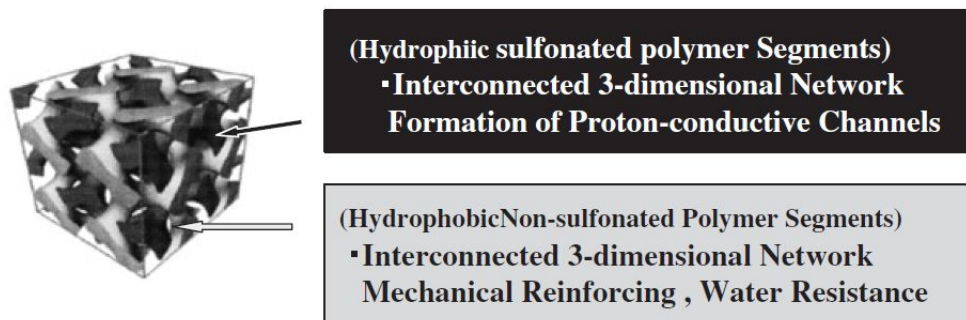
### Nicht fluoriierte Membranen

Die nicht fluoriierten Ionomermembranen bestehen aus Polymeren mit unterschiedlichen Haupt- und Seitenketten<sup>3</sup> und sind meist mit sulfonierten Endgruppen ausgestattet. Diese erhöhen die ionische Leitfähigkeit. Der Vorteil der nicht fluoriierten Membranen liegt in den höheren Arbeitstemperaturen verglichen mit den Perfluorierten Membranen. Teilweise werden Temperaturen um 230-270°C erreicht [13]. Diese Möglichkeit der Temperaturanhebung wird oft erkaufte mit einer geringeren Lebensdauer und bei Sulfonierten Phenol-Formaldehyd Verbindungen und Sulfonierten Vinyl Polymeren mit einer geringeren chemischen Stabilität [13]. Die JSR-Membran, welche Hauptgegenstand dieser Studienarbeit ist, gehört zur Untergruppe der sulfonierten aromatischen Polymere. Mit steigender Anzahl an Sulfonatgruppen im Polymer steigt die Wasseraufnahme der Membran. Es kommt zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften und der Wasserbeständigkeit. Um dieses Problem zu beheben wurde die in dieser Studienarbeit untersuchte

<sup>2</sup>Hergestellt von der Firma AGC

<sup>3</sup>Arylenhauptketten und Hydrokarbonpolymere [13]

Membran von der japanischen JSR-Corporation<sup>4</sup> auf molekularer Ebene aus einem hydrophilen Sulfonatpolymer in eine hydrophobisch nicht-sulfonierte Matrix eingebunden.



**Abbildung 3.4:** Ausschnitt aus dem molekularen Aufbau der in der Studienarbeit untersuchten aromatischen Elektrolytmembran [9]

Der hydrophile Teil der Matrix garantiert die Protonenleitfähigkeit und ist in Bild 3.4 dargestellt. Die in Bild 3.4 hell dargestellte hydrophobisch nicht-sulfonierte Matrix ermöglicht die erhöhte mechanische Stabilität (Duktilität und Festigkeit) und verhindert das übermäßige Aufquellen in Verbindung mit Wassereintrag in die Membran. Die Vorgängermembran der JST Type C genannten Elektrolytmembran wurde so modifiziert, dass die Dichte der Sulfonatgruppen und damit die Stabilität der Membran erhöht wurde. Diese Änderung führt zu einer verringerten Stabilität gegenüber heißem Wasser. Neben der hydrophilen Gruppe wurde die hydrophobe Gruppe in der Weise geändert, dass die hydrophobe Wechselwirkung der Matrix erhöht wurde, das heißt die mechanische Festigkeit und die Wasserfestigkeit erhöht wurden.

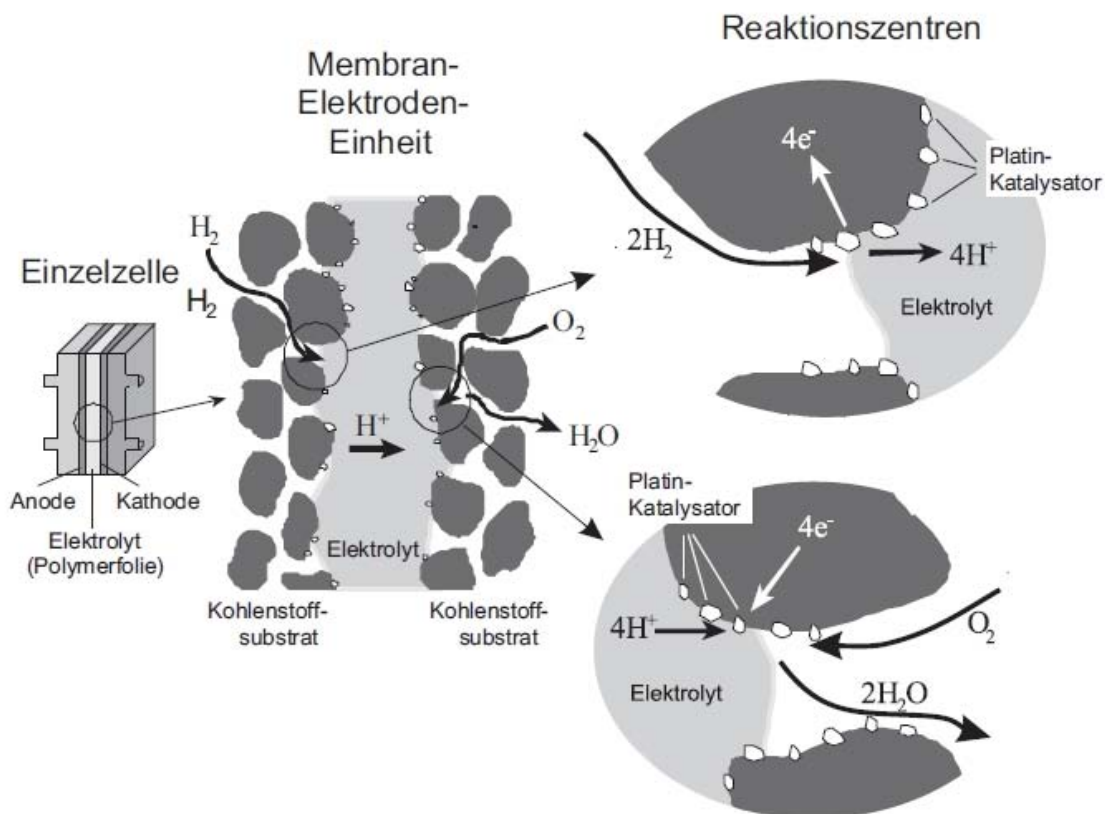
### Weitere Membrantypen

Neben den zuvor genannten Ionomermembranen gibt es weitere Versuche chemisch und mechanisch verbesserte Membranen herzustellen. Ein weiterer Ansatz sind progressive Matrixmaterialien, sogenannte Komposite. Dies sind Verbundwerkstoffe aus zwei oder mehr verbundenen Materialien. Diese Komposite sind im Idealfall undurchlässig für Gase und Flüssigkeiten, temperaturbeständig bis 125°C und auch beim Austrocknen frei von ionischen Verunreinigungen. Die Möglichkeiten der Verbundwerkstoffe reichen von PTFE-verstärkten Perfluorsulfonpolymeren, über mit Pulvern imprägnierte PEM bis hin zum Aufbringen von Nafion® auf dünne PTFE-Folien. Nach dem Aufschmelzen der PEM kann diese auch mit Additiven vermischt und in eine neue Membran vergossen werden. Alternativ zu den Ionomermembranen können Festkörper-Protonenleiter verwendet werden [14].

<sup>4</sup>[http://www.jsr.co.jp/jsr\\_e/](http://www.jsr.co.jp/jsr_e/)

### 3.1.2 Elektroden

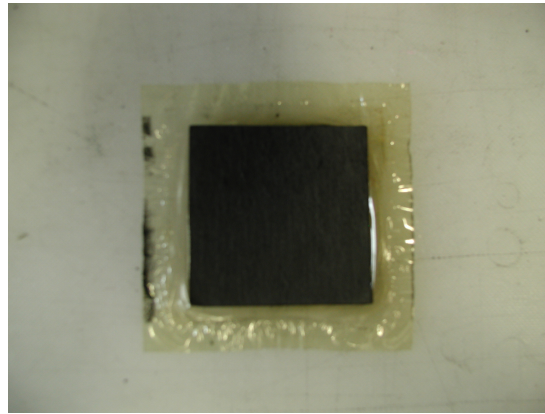
Die auf die Membran aufgebrachte reaktive Schicht dient gleichzeitig als Elektrode, sowohl auf Anoden- als auch auf Kathodenseite. Erzielt werden soll eine möglichst große Dreiphasengrenze zwischen Elektrokatalysator, Elektrolyt und Gasraum [14]. Die Dreiphasengrenze stellt die elektrische Kontaktierung zum äußeren Stromkreis her, ermöglicht die ionische Anbindung für den Protonentransport und den Kontakt der Reaktandengase zum Katalysator. Der Katalysator hat einen vom Reaktionsprodukt unterschiedlichen Aggregatzustand. Die Reaktionen der Brennstoffzelle finden an den fein verteilten Katalysatorpartikeln statt, wie in Abbildung 3.5 zu sehen ist.



**Abbildung 3.5:** Dreiphasengebiet der Elektroden bestehend aus Katalysator, Elektrolyt und Reaktionsgasen [22]

Als Katalysatormaterial wird Platin verwendet, welches hohe Austauschstromdichten garantiert und außergewöhnlich gute Katalysatoreigenschaften mit sich bringt. Zu beachten ist, dass Platin durch Verunreinigungen und Alterung inaktiv werden kann und mit der Zeit regeneriert werden muss. Die Verwendung von Platin geht, wie zuvor in Abschnitt 2.4 erwähnt, einher mit hohen Kosten, sodass in manchen Elektroden als Katalysatorschicht kohlenstoffgeträgertes Platin verwendet wird. Kohlenstoffgeträgertes Platin ist aktiver als reines Platin und verbessert die elektrochemische Wechselwirkung in der Doppelschicht. Um eine möglichst große aktive katalytische Oberfläche zu erhalten wird das Platin mit zermahlenem Ionomer material homogenisiert. Diese Maßnahmen führen zur Verbesserung der Sauerstoffreduktion durch die erwähnte vergrößerte kataly-

tische Oberfläche, und verbessern den Zutritt der Gase in die reaktive Schicht. Die Abbildung 3.6 zeigt eine fertige MEA nach abgeschlossenen Untersuchungen und lässt Material der reaktiven Schicht außerhalb der aktiven Fläche am linken Rand erkennen. Diese Verunreinigung der Membran wirkt sich nicht auf die Leistung der Zelle aus und resultiert aus dem Herstellungsprozess.



**Abbildung 3.6:** Foto einer MEA nach abgeschlossenen Versuchen

### 3.1.3 Gasdiffusionsmedium

Das Gasdiffusionsmedium (GDL) wird wie in Abbildung 3.1 mit der Katalysatorschicht verschmolzen. Es ist zuständig für die gleichmäßige elektrische Kontaktierung zu den Gasverteilerplatten und gleichmäßige Verteilung des Gases auf den Elektroden und damit dem äußeren Stromkreis [22]. Es besteht aus Kohlenstofffasern und kann in Art und Größe des makroporösen Substrats variieren und damit unterschiedliche Einsatzbedingungen ermöglichen<sup>5</sup>. Auch Gewebe aus gewebten Kohlenstofffasern kann eingesetzt werden, um die Gasdiffusion zu begünstigen, hierzu zählt auch das E-Tek Gewebe. Die Gasdiffusionsschicht muss elektrische Leitfähigkeit und Permeabilität für die Reaktionsgase gewährleisten. Zusätzlich muss die GDL das entstandene Produktwasser in gasförmiger, sowie flüssiger Form abtransportieren können. Ein weiterer positiver Effekt ist die mechanische Unterstützung der Ionomermembran. Die GDL enthält oftmals ein hydrophobes Material, wie zum Beispiel PTFE [4], um die Porengröße und Hydrophobie zur Elektrode hin zu verbessern.

### 3.1.4 Gasverteilerplatten

Die Gasverteilerplatten, oder auch Endplatten genannt, dienen der direkten Zufuhr der Reaktionsgase und sollen eine homogene Zufuhr der Reaktionsgase über die gesamte aktive Fläche der MEA gewährleisten. Sie sind außerdem mit dem äußeren Stromkreis verbunden und stellen den

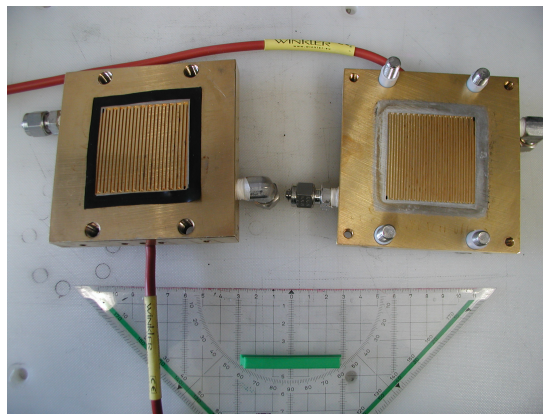
---

<sup>5</sup>aus Sigracet SGL Auswahlkriterien: trockene Reaktionsgase, Membrandehydrierung, Zellabstand bzw. Limitierung des Einbauraumes [20]

elektrischen Kontakt zwischen Elektroden und elektrischem Verbraucher her. Beim Betrieb der Zelle entsteht Prozesswärme welche abgeführt werden muss. Oft muss aber auch über externe Heizungen an den Gasverteilerplatten dafür gesorgt werden eine gewissen Zelltemperatur zu halten. Durch die mäanderförmigen Gaskanäle wird außerdem das Produktwasser nach außen abgeführt. Diese Gaskanäle werden auch als Flow Field bezeichnet. Die Gasverteilerplatten sollten folgende Anforderungen erfüllen

- gute elektrische Leitfähigkeit
- Gasdichtigkeit
- Korrosionsbeständigkeit
- Druck- und Biegefestigkeit.

Die Mäander können unterschiedlich aufgebaut sein. Unterschieden wird zwischen Multimäanderverteilerplatten und Singlemäandergasverteilerplatten. Die Multimäander bestehen aus mehreren Versorgungsgasöffnungen, Abflussöffnungen und parallelen Mäanderkanälen. Singlemäanderkanäle dagegen haben nur eine Versorgungs- und Abflussöffnung und daher auch einen größeren Druckabfall als die Multimäander. Im Rahmen dieser Studienarbeit werden Singlemäandergasverteilerplatten verwendet. Um die Elektronenleitung zu verbessern ist die Gasverteilerplatte mit einer Goldschicht veredelt, diese verhindert die vorzeitige Korrosion durch eine hohe chemische und physikalische Beständigkeit des Elements Gold. Trotz dieser Beschichtung sind in Abbildung 3.7 an der Stelle der Dichtung Abnutzungserscheinungen der Gasverteilerplatten erkennbar.



**Abbildung 3.7:** Foto zweier Gasverteilerplatten im DLR-Design mit eingelegter Dichtung und aufgetragenen Zellheizungen

## 3.2 Herstellung

Die Herstellung der MEAs erfolgt in mehreren Schritten mit unterschiedlichen Herstellparametern an Maschinen des DLR und anderer Firmen. Zuerst erfolgt die Beschichtung der Ionomer-



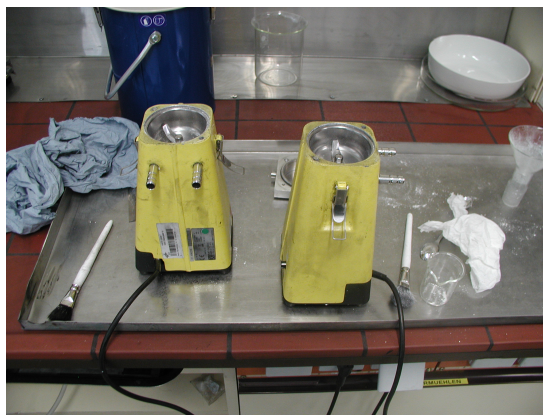
membran mit der Reaktionsschicht (Platin als Katalysator und Nafionpulver), gefolgt von der Auswahl der GDL und dem abschließenden Heißpressen von Backing, der GDL, und der mit dem Katalysator beschichteten Ionomermembran. Letztere wird Catalyst Coated Membrane (CCM) genannt.

### 3.2.1 DLR-Herstellungsverfahren

Das DLR-Herstellungsverfahren beschichtet die verwendete Membran mit einer eigens konstruierten Trockensprühanlage. Anschließend kann die so hergestellte CCM entweder heiß gewalzt oder heiß verpresst werden. [10]

#### Trockensprühanlage

Mit der Trockensprühanlage des DLR können unterschiedliche Dicken und Mischungen von Katalysatormaterial auf die Ionomermembran aufgebracht werden. Die Verwendung der Sprühanlage setzt trockenes Katalysatormaterial und Nafion als Pulvermischung voraus. Auf ein Lösungsmittel wird bei dieser Technologie verzichtet. In Messermühlen, wie sie in Abbildung 3.8 abgebildet sind, wird eine Mischung aus Platin, Kohlenstoff und Elektrolytpulver<sup>6</sup> eine festgelegte Zeit homogenisiert (nicht gemahlen).

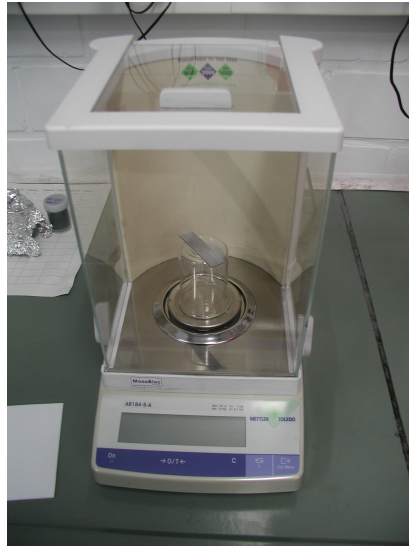


**Abbildung 3.8:** Foto von zur Homogenisierung eingesetzten Messermühlen

Die Pulvermischung wird in einen nach oben und unten offenen Kolben eingefüllt und an der Anlage montiert. Ein durch den Kolben geleiteter variabler Stickstoffstrom verwirbelt die Mischung zu einer Pulverwolke und fördert das Substrat durch eine Schlitzdüse von festgelegter Breite. Diese Breite wird durch die später aktive Fläche der Brennstoffzellenmembran ausgewählt. Die darüber liegende Membran wird durch das aus der Düse austretende Pulver beschichtet und mittels eines horizontal fahrenden Schlittens gleichzeitig über die Düse bewegt. Die Häufigkeit dieses Vorgangs muss manuell geregelt werden. Aufgrund der geringen Größe der Katalysatorpartikel

<sup>6</sup>Elektrolytpulver wird mit Hilfe einer Kryomühle hergestellt indem Membranenmaterial bei extrem niedrigen Temperaturen gemahlen und zu Pulver verarbeitet wird

haften diese nach und nach an der Membran. Überschüssiges Pulver wird über einen Luftabzug direkt über der Membran abgesaugt um gesundheitsgefährdende Schwebstoffe aus Platin im Sprühraum zu vermeiden. Durch mehrmaliges Verfahren des Membranschlittens und der Variation des Stickstoffstroms durch verschieden hohe Regelspannungen kann die Schichtdicke der Membran über weite Bereiche variiert werden. Die Kontrolle der Schichtdicke erfolgt mit Hilfe eines Teststreifens, der in Abbildung 3.9 zu erkennen ist.



**Abbildung 3.9:** Foto eines Teststreifen in der Laborwaage

Dieser ist magnetisch an der Membranhalterung angebracht und wird nach den Beschichtungsdurchgängen abgewogen. Aus dem bekannten Startgewicht und dem Endgewicht kann durch die Kenntnis der Teststreifenfläche die Beladung des Katalysators auf der Membran errechnet werden.

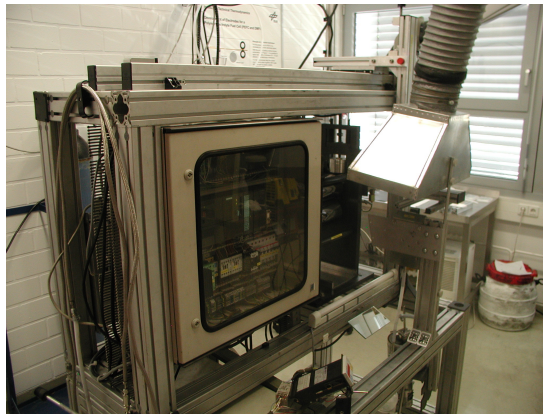
Bei der Arbeit im Labor der Trockenspritzeanlage ist es verpflichtend eine umfangreiche Schutzkleidung zu tragen. Diese besteht aus Atemschutzmaske, Arbeitsbrille und einem Vollanzug um sich vor Platin- und Kohlenstoffpartikeln zu schützen. Dabei soll vor dem Eindringen von Partikeln in die Lunge geschützt werden, aber auch vor Verschmutzungen der Kleidung. Schutzhandschuhe und Schutzbrille sind obligatorisch um Verunreinigungen an der Membran vorzubeugen.

### Heißpresse

In der Heißpresse der Firma Vogt werden die CCM und die GDL zu einem festen Verbund verpresst. Bei Temperaturen bis 210 °C werden die im Rahmen dieser Studienarbeit hergestellten MEAs bis zu 10 min lang einem Druck von  $690 \text{ N/cm}^2$ <sup>7</sup> ausgesetzt und so miteinander verschmolzen. Zwei horizontal über einander liegende Platten werden dabei auf die gewünschte Temperatur erhitzt und mit den innenliegenden Komponenten der MEA aufeinander gepresst. Zwischen der MEA und den Metallplatten beugen Silikonplatten dem direkten Kontakt von Metall

<sup>7</sup>5,5 bar; Membranfläche =  $23 \text{ cm}^2$





**Abbildung 3.10:** Foto der Trockensprühanlage am DLR

und Membran vor. Auch hier ist das Tragen von Thermohandschuhen zum Schutz vor Verbrennungen obligatorisch.



**Abbildung 3.11:** Foto der Heißpresse der Firma Vogt am DLR

### 3.2.2 Weitere Herstellungsverfahren

Weitere Herstellungsverfahren für den MEA-Verbund teilen sich in Nass- und Trockenherstellverfahren. Zu den Nassverfahren zählen das Rakelverfahren, Sprühtrocknen (bzw. Airbrush), Siebdruck und das Decalverfahren. Neben dem DLR-Trockensprühverfahren zählt man zu den trockenen Herstellverfahren auch das elektrostatische Aufbringen des Katalysatormaterials.

Die Nassverfahren basieren auf dem Prinzip des Aufbringens von viskosen Suspensionen auf die Brennstoffzellenmembran, welche aus Katalysatorpulver und der Elektrolytlösung besteht. Diese Mischungen werden dann feucht appliziert und anschließend getrocknet. Diese Herstellverfahren sind vergleichbar mit dem Siebdruck. Das trockene elektrostatische Verfahren arbeitet wie die Trockenspritzanlage mit trockenen Pulvern. Mit Hilfe elektrostatischer Kräfte können relativ feine Pulverschichten aufgetragen werden, dabei dürfen die verwendeten Pulver bestimmte Partikelgrößen nicht über- oder unterschreiten. Da keine Lösungsmittel verwendet werden kommt es zu keinen Verformungen der Membran und ermöglicht des Weiteren eine umweltschonende

Herstellung und ist weitgehend unabhängig von unterschiedlichen geometrischen Formen der zu beschichtenden Stücke. [12][22]

### 3.3 Charakterisierung

Zur Charakterisierung von Brennstoffzellen ist es möglich unterschiedliche Methoden von ex-situ und in-situ Messungen vorzunehmen. Steht die ex-situ Messung für die Untersuchungen außerhalb des eigentlichen elektrochemischen Prozesses, setzen die in-situ Messungen auf die Messung während des Betriebs. Zu den in-situ Messmethoden gehören sowohl die Impedanzspektroskopie als auch die Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinie. Beide Methoden werden im Rahmen dieser Studienarbeit zur Charakterisierung verwendet und im folgenden Kapitel erläutert. Die ex-situ Methode der optischen Überprüfung der Membranintegrität vor und nach den Messungen wird in diesem Kapitel nicht näher erläutert. Auffällige Beobachtung werden an der jeweiligen Stelle der Ausarbeitung erwähnt.

#### 3.3.1 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie wird zur Untersuchung von Ionentransportvorgängen in Festkörpern zu Hilfe genommen. Die impedanzspektroskopischen Messungen sind relativ einfach durchzuführen und liefern genaue Ergebnisse über große Leitfähigkeitsbereiche.[7] Aus den erhaltenen Spektren können Rückschlüsse in Bezug auf die langreichweitige Beweglichkeit von Ionen in Festkörpern und in Bezug auf Transportmechanismen gezogen werden [2]. In der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie liegt das Hauptaugenmerk auf der Messung und Analyse von Materialien in denen die Ionenleitfähigkeit überwiegt. Dazu gehören feste und flüssige Elektrolyte, Salzschnmelzen und ionenleitende Glase und Polymere, bei denen die Leitfähigkeit durch Gitterlücken und Zwischengitteratomplätze zustande kommt [17].

Die zu untersuchenden elektrochemischen Reaktionen bestehen dabei aus Elektronentransfers an der Elektrodenoberfläche, sie beinhalten hauptsächlich den Elektrodenwiderstand, die Anlagerung von elektroaktiven Teilchen, Ladungstransfers an der Elektrodenoberfläche und dem Massentransfer von der elektrischen Masse zur Elektrodenoberfläche. Jeder dieser Prozesse kann als elektrische Komponente oder einfacher elektrischer Stromkreis aufgefasst werden und alle Impedanzprozesse zusammen können als ohmscher Widerstand, Spule oder Kondensator in Kombination dargestellt werden. Die Wechselstromimpedanzspektroskopie ist eine effektive Technik um jede Widerstandskomponente in einem komplexen elektrochemischen Prozess zu erfassen und auszuwerten. Dazu wird ein schwaches Wechselstromsignal einem bestehenden Gleichstromsignal überlagert, und die Antwortfrequenz des Stroms<sup>8</sup> bzw. der Spannung<sup>9</sup> und so die Impedanz in den verschiedenen Frequenzbereichen gemessen, wie Abbildung 3.12 anschaulich dargestellt. Mit der Frequenz der Anregung variieren je nach elektrochemischen System der Betrag und

---

<sup>8</sup>potentiostatische Messung

<sup>9</sup>galvanostatische Messung

die Phase. Die Impedanzspektren liefern eine große Menge an Auswertinformationen über das elektrochemische System [27]. Bei der Brennstoffzelle können somit Membranwiderstand, Diffusionswiderstand, Elektrodenaktivierungswiderstand und der Widerstand der Messkabel die mit der Zelle verbunden sind. Der Diffusionswiderstand wird in Kathodendiffusions- und Anodendifusionswiderstand unterteilt, wobei der Anodenwiderstand gegenüber dem Kathodenwiderstand vernachlässigt werden kann. Die Diffusion an der Kathode überwiegt aufgrund der Oxidationsprozesse deutlich.

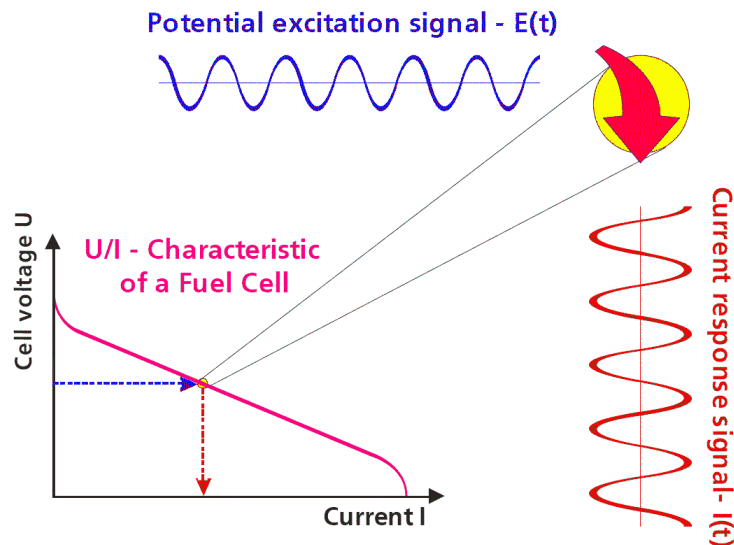
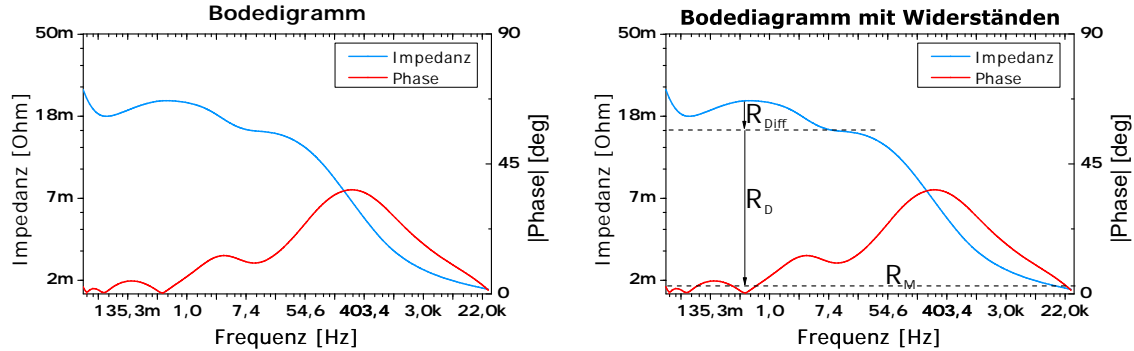


Abbildung 3.12: Schaubild der Prinzipien der Impedanzspektroskopie [23]

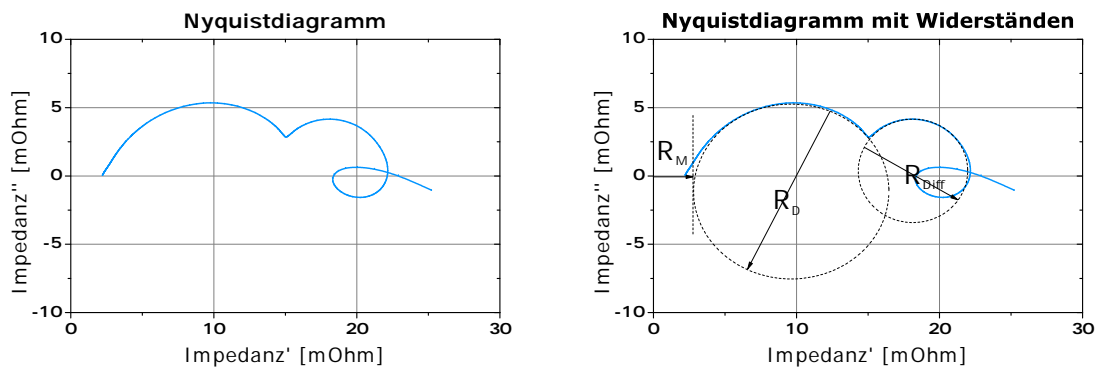
### Darstellung in Diagrammen

Die zwei typischen Darstellungen der Impedanzspektren sind das Bodediagramm und das Nyquistdiagramm. Sie stellen grundsätzlich dieselben elektrochemischen Vorgänge dar, auch wenn Achsen und Schaubild unterschiedlich sind. Im Bodediagramm werden der Betrag und die Phase der Impedanz über den Logarithmus der Anregerfrequenz aufgetragen. Die Darstellung erfolgt wie in Diagramm 3.13, im rechten Diagramm sind die einzelnen Impedanzteile gekennzeichnet. Bei hohen Frequenzen im kHz-Bereich und einem Betrag der Phase von  $0^\circ$  kann der Membranwiderstand herausgelesen werden. Noch höhere Frequenzen bis zu 100 kHz lassen den Kabelwiderstand erkennen, welcher durch die Verbindung vom Messgerät zur Brennstoffzelle hervorgerufen wird. Bei Frequenzen von ungefähr 1 bis 10 Hz ist ein Anstieg der Impedanz zu erkennen, wo sich zuvor eine konstante Impedanz eingestellt hatte. Dies ist der Übergang von Durchtrittsimpedanz zur Diffusionsimpedanz. Im Nyquistdiagramm wird der negative Imaginärteil als Funktion des Realteils aufgetragen, wie in Diagramm 3.14 zu sehen ist. Es stellen sich gestauchte Halbkreise ein, die Frequenz steigt von rechts nach links. Die Impedanzen können abgelesen werden, indem die Halbkreise zu Kreisen erweitert werden und der Durchmesser des entstehenden Kreises als Betrag des an der x-Achse angetragenen Widerstands abgelesen wird. Die Stelle an der die Kurve

die x-Achse schneidet, ist der Wert des Imaginärteils null, das heißt es lassen sich Membranwiderstand bei hohen Frequenzen und der Gesamtwiderstand bei niedrigen Frequenzen ablesen. Das Maximum der Frequenz der Halbkreise wird als Relaxationsfrequenz bezeichnet. [8]



**Abbildung 3.13:** Bode-Diagramm einer Elektrochemischen Impedanzspektroskopie an einer Testzelle (links), Bodediagramm mit eingezeichneten Widerständen in verschiedenen Frequenzbereichen (rechts)



**Abbildung 3.14:** Nyquistdiagramm einer Elektrochemischen Impedanzspektroskopie an einer Testzelle (links), Nyquistdiagramm mit eingezeichneten Widerständen (rechts)

### Ersatzschaltbilder

Der elektrische Widerstand wird laut dem ohmschen Gesetz nach folgender Formel berechnet

$$R_{ohm} = \frac{U}{I} \quad (3.1)$$

Diese Gesetzmäßigkeit verliert ihre Gültigkeit wenn der Widerstand von durch Wechselstrom durchflossene Bauteile fließt. Die Impedanzspektroskopie nutzt dieses unterschiedliche Verhalten von Widerstand, Kapazität und Induktivität. Diese Bauteile setzen einem Wechselstrom von unterschiedlichen Frequenzen unterschiedliche Widerstände entgegen. Der Widerstand einer Wechselspannung wird Impedanz  $Z$  genannt. Sie berechnet sich wie folgt

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0 \sin(\omega t)}{I_0 (\sin \omega t + \phi)} \quad (3.2)$$

Der Strom läuft dabei der Spannung mit einem Phasenwinkel von  $\phi = 90^\circ$  nach. Die zuvor angesprochenen unterschiedlichen Verhalten der elektrischen Bauteile ergeben sich per Definition. Die Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die Widerstände und ihre Impedanzen.

Bauteil	Symbol	Impedanz	Re(Z)	Im(Z)
Ohmscher Widerstand	R	$Z_R = r + i * 0$	R	-
Kapazitiver Widerstand	C	$Z_C = 0 + \frac{1}{i * \omega C}$	-	$-\frac{1}{\omega C}$
Induktiver Widerstand	L	$Z_L = 0 + i * \omega L$	-	$\omega L$

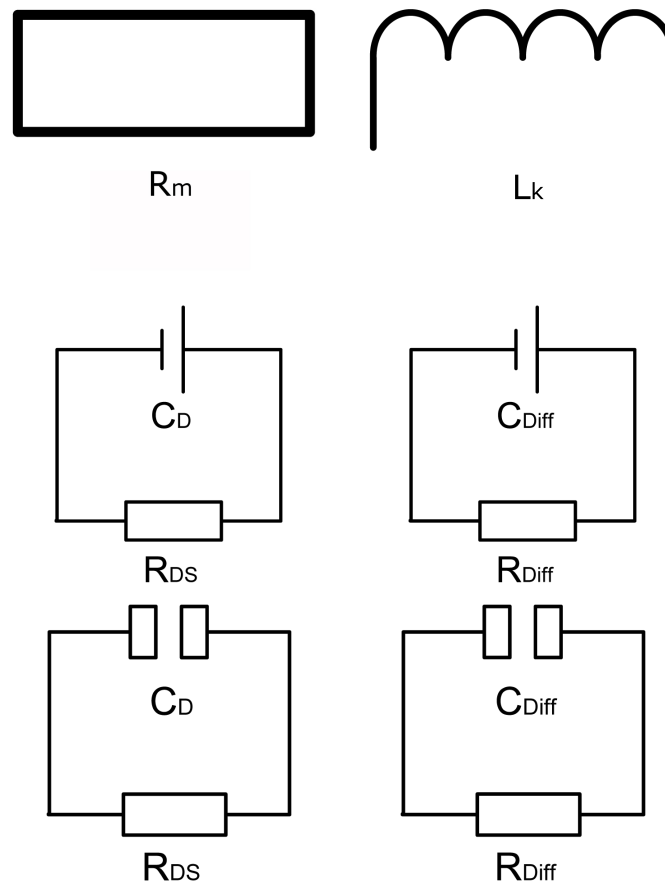
**Tabelle 3.1:** Impedanzen im Wechselstrom- und Gleichstrombereich

Der ohmsche Widerstand ist somit unabhängig von der Frequenz, im Gegensatz zu kapazitivem und induktivem Widerstand. Bei hohen Frequenzen zeigt der induktive Widerstand eine große Impedanz und umgekehrt. Der Kapazitive Widerstand zeigt bei kleinen Frequenzen einen hohen Widerstand und umgekehrt. Die Modellierung der Impedanz, bzw. der Elektrodenvorgänge erfolgt durch elektrotechnische Netzwerke. Durch geeignete Reihen- und Serienschaltung der genannten Bauteile können die wesentlichen Merkmale des Spektrums wiedergegeben werden. Die einfachste Darstellung der Elektroden (Anode und Kathode) als Bauteile eines elektrischen Schaltkreises erfolgt als Parallelschaltung eines ohmschen Widerstands und eines kapazitivem Widerstand. Der ohmsche Widerstand repräsentiert in diesem Falle die Durchtrittskinetik der elektrochemischen Reaktion an der Elektrode, während der frequenzabhängige Widerstand (kapazitiv) die Doppelschichtkapazität und damit die Ladungstrennung am Elektroden-Elektrolyt Übergang darstellt. Um das Verhalten an den Elektroden noch genauer darzustellen, wird anstatt des Kondensators ein "Constant Phase Element" verwendet, dies simuliert im Gegensatz zum Kondensator eine Verlustkapazität aufgrund von Oberflächenrauigkeiten mit ein und fasst damit die Porosität der Elektrode und das Doppelschichtverhalten zusammen [18]. Die Gleichung der Impedanz dieses Elements lautet:

$$Z_{CPE} = Y_0 * (j\omega)^{-\alpha_Z} \quad (3.3)$$

$Y_0$  steht hierbei für den Betrag der Impedanz  $Z$  bei einer Normierungsfrequenz von  $1 \text{ rad/s}$ , wie der Name sagt steht dieses Element für eine konstante Phasenverschiebung die mit dem Faktor  $\alpha_Z$  bestimmt wird. Die konstante Phase liegt jeweils bei  $-(90 * \alpha_Z)^\circ$  mit Werten für  $\alpha_Z$  von 0 bis 1. Das heißt ein Wert  $\alpha_Z = 1$  beschreibt einen Kondensator und ein Wert  $\alpha_Z = 0$  beschreibt einen ohmschen Widerstand. Die Darstellung des Membranwiderstands (Elektrolytwiderstand) erfolgt mit einem einfachen ohmschen Widerstand, da hier keine gleichzeitige Ladungstrennung oder ähnliches stattfindet und die Membran als einfacher Widerstand fungiert. Die Diffusionsvorgänge an der Kathode, welche den raschen Abfall der Stromdichte bei kleinen Spannungen bewirken,

werden ebenfalls als Parallelschaltung eines ohmschen und kapazitivem Widerstand dargestellt. Weitere Widerstände und damit ungewollte Spannungsabfälle im EIS-Betrieb und der Aufnahme der charakteristischen Kennlinien können die Kabel hervorrufen, welche die Zelle mit dem Wechselspannungsgenerator verbinden. Sie werden als induktiver Widerstand modelliert, da sie vor allem bei sehr hohen Frequenzen die Impedanz erhöhen. Diese einzelnen Bauteile werden nun in Serie geschaltet und ergeben das Ersatzschaltbild der Brennstoffzelle mit ihren Widerständen. In Abbildung 3.15 sind die Schaltzeichen der Bauteile aufgeführt. [18] Darunter die Randles-Cell bestehend aus ohmschem Widerstand und Kondensator und die in dieser Studienarbeit verwendete Parallelschaltung aus CPE und ohmschem Widerstand.



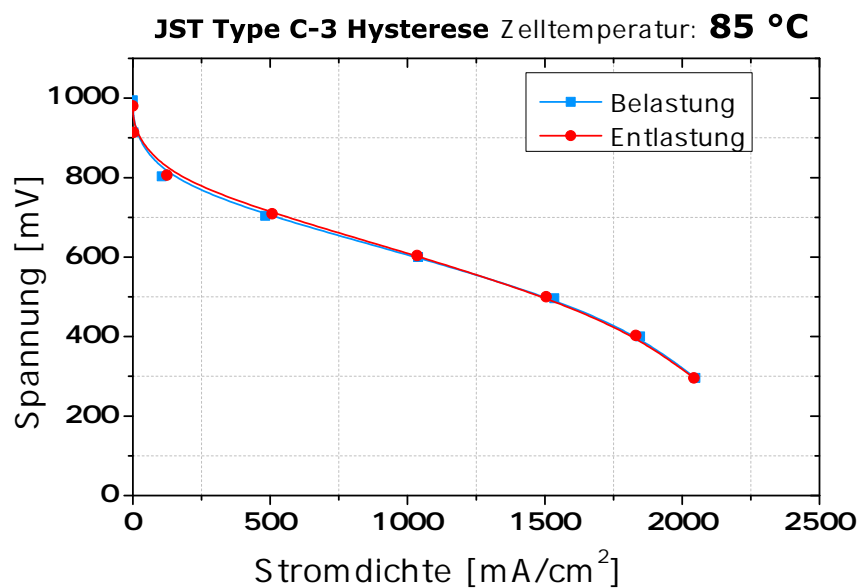
**Abbildung 3.15:** Ersatzschaltbildelemente der elektrochemischen Impedanzspektroskopie

### 3.3.2 Strom-Spannungs-Kennlinie

Die Charakterisierung der Brennstoffzelle im Betrieb wird außerdem durch die Aufnahme einer U-I-Kennlinie ermöglicht. Es handelt sich um eine in-situ Messung und eines der wichtigsten Verfahren um die Vorgänge in der Brennstoffzelle zu verstehen. Abgebildet wird der tatsächliche Brennstoffzellenbetrieb und nicht nur einzelne Einflüsse. Das Zusammenspiel von Membranfeuchte, Auftragung des Katalysators und Reaktionsgasmenge wird in einem Spannung-

Strom-Diagramm abgebildet. In diesem Diagramm können die typischen Überspannungen wie in Bild 2.3 dargestellt, abgelesen und eingeschätzt werden.

Die Kennlinie kann potentiostatisch und galvanostatisch aufgenommen werden. Bei der galvanostatischen Messung wird ein Strom vorgegeben und die zugehörige Spannung abgelesen. Mit der potentiostatischen Messung wird eine Spannung vorgegeben und der zugehörige Strom abgelesen. Da galvanostatische Messungen zu einem unerwünscht hohen Spannungsabfall führen können und den Teststand aufgrund der Sicherheitsparameter aus Tabelle 4.5 zum Abschalten bringen würde, wurden alle Messungen der Strom-Spannungs-Kennlinie in dieser Studienarbeit im potentiostatischen Verfahren aufgenommen. Des Weiteren wurde die Hysterese vernachlässigt, bei der die Strom-Spannungs-Kennlinie eine Änderung aufgrund ihrer vorherigen Belastung erfährt. Das heißt die Kennlinie ändert ihre Form je nachdem ob die Betriebspunkte beginnend mit kleinen Spannungen und direkt danach mit großen Spannungen angefahren wird. Um zu validieren, dass dieses Vorgehen zulässig ist wurden stichprobenartig Hysteresekurven bei der Aufnahme der Kennlinie aufgezeichnet. Das Bild 3.16 veranschaulicht die geringen Unterschiede der Kennlinie beispielhaft an der Brennstoffzelle mit der Membran JST Type C-3.



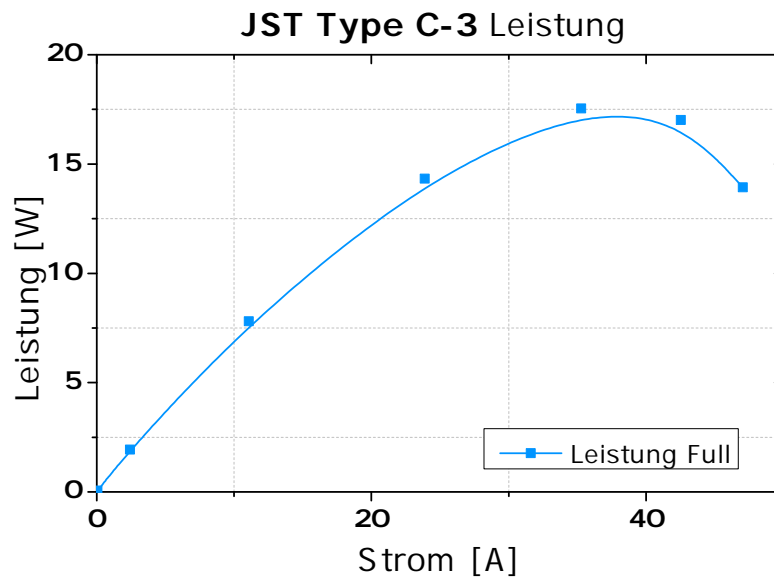
**Abbildung 3.16:** Hysterese der JST Type C-3

### 3.3.3 Leistungskennlinie

Die Leistungskennlinie der Brennstoffzelle ergibt sich aus der Gleichung der elektrischen Leistung.

$$P = UI \quad (3.4)$$

Der Strom  $I$  multipliziert mit der angelegten Spannung  $U$  ergibt die Leistung der Zelle. Die Leistungskennlinie gibt einen schnellen Überblick über die Maximalleistung der Zelle und zum Teil auch ob eine Absenkung der Zellspannung zu einem Anstieg der Leistung führen könnte. Das Diagramm 3.17 zeigt die typische Leistungskennlinie einer Brennstoffzelle. Aufgetragen ist die Spannung über dem Strom. Bei Spannungen um 400mV ist ein Abfall der Leistung der Zelle zu beobachten. Der Strom steigt aufgrund der Diffusionsverluste in der Zelle nur noch degressiv an.



**Abbildung 3.17:** Typische Strom-Leistungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle



## 4 Versuchsdurchführung

In diesem Kapitel wird die praktische Vorgehensweise der Teststandsversuche beschrieben. Es wird auch auf die verwendeten Geräte, Teststände und Messinstrumente eingegangen. Des Weiteren werden Fehlerquellen vor und während den Versuchen erläutert, und das standardmäßig verwendete Prüfprogramm.

### 4.1 Aufbau der Testausstattung

Die untersuchten MEAs wurden an zwei Testständen vermessen. Der Aufbau der integrierten Geräte ist dabei für alle beiden Versuchsplätze gleich und eine Eigenentwicklung des DLR. Die Steuerung erfolgt über eine Speicherprogrammierbare Steuerung (SPS<sup>1</sup>). Als Reaktionsgase können auf der Kathodenseite Stickstoff, Luftsauerstoff und reiner Sauerstoff verwendet werden. Die Anodenseite ist ausgestattet mit Wasserstoff, Reformergas und Stickstoff. Die Versorgung mit den Reaktionsgasen wird über Mass Flow Controller (MFC) geregelt, welche mit der SPS verbunden sind und einen maximalen Massenstrom von 2000 sccm<sup>2</sup> (Luft) und 500 sccm (Wasserstoff) ermöglichen. Für die Befeuchtung der Gase sind im Teststand Gasbefeuchter installiert, auch Bubbler genannt. Die Erwärmung des Wassers erfolgt über elektrische Heizzyylinder. Zum Betrieb der Brennstoffzelle wird eine Last der EL-Serie der Firma Zentro verwendet. Sie kann einen maximalen Strom von 50 A aufnehmen. Der Teststand überwacht neben Strom und Spannung weitere Betriebsparameter. Es stehen Sensoren vom Typ Pt100 zur Überwachung der Zelltemperatur und Befeuchtertemperatur zur Verfügung. Außerdem sind mechanische Druckregler am Kathoden- und Anodenausgang installiert, die manuell geregelt werden können. Ein Drucksensor zur Überwachung des Zelldrucks befindet sich vor dem Gaseintritt in den Bubbler. Weiterhin sind in den Bubbler Füllstandssensoren integriert, die eine automatische Befüllung mit Wasser ermöglichen. Das Reaktionsprodukt Wasser wird in zwei separaten Behältern<sup>3</sup> aufgefangen.

Die Dicke der Dichtung auf Anodenseite beträgt 300  $\mu\text{m}$  und besteht aus Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM). Die Endplatten werden mit einem Drehmoment von 6 Nm angezogen. Um die Dichtigkeit zu gewährleisten, kann dieses Drehmoment auf 8 Nm erhöht werden.

Die Betriebsparameter ändern sich im Betrieb der Brennstoffzelle in einem weiten Bereich und können daher nicht exakt angegeben werden. Auch spielen die verschiedenen Katalysatormischungen (siehe Tabelle 4.3) und die Änderung der Herstellparameter bei Presstemperatur und Presshaltezeit eine Rolle im Betriebsverhalten. Die aufgenommenen Kurven in dieser Arbeit sind,

---

<sup>1</sup>SPS: S5 der Firma Simatic

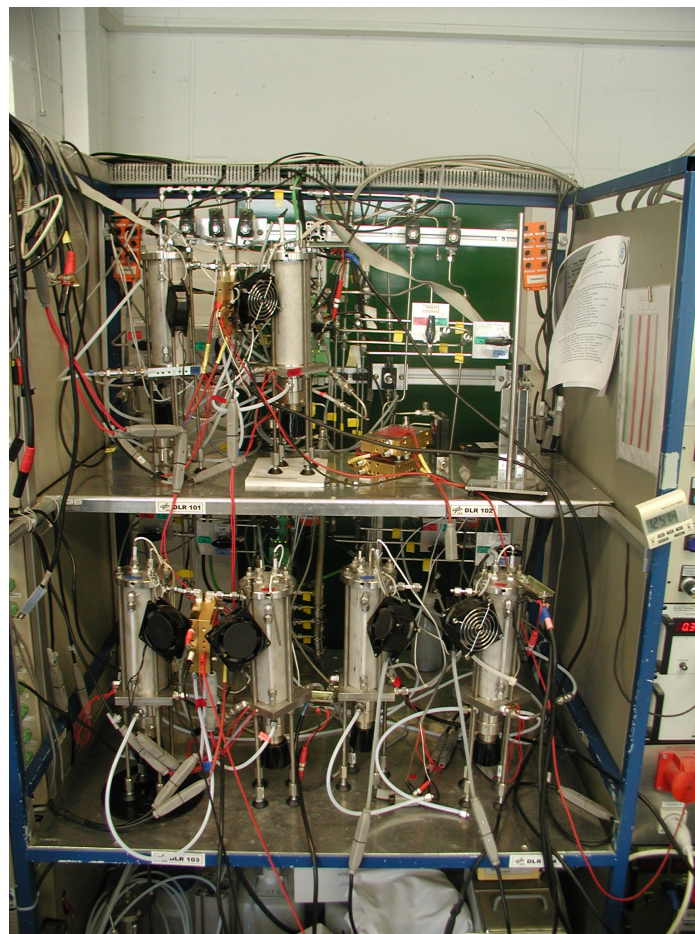
<sup>2</sup>1 Standardkubikzentimeter pro Minute = 1  $\text{cm}^3$  pro Minute unter Normbedingungen

<sup>3</sup>Behälter für Anode und Kathode

wenn nicht anders angegeben, im optimalen Betriebspunkt gefahren worden. Dies dient der Vergleichbarkeit und stellt die maximale Leistung der Brennstoffzelle unabhängig von den Randbedingungen dar. Die Tabelle 4.1 beinhaltet die Betriebsbereiche sowie die Zellengeometrie, die Abbildung 4.1 zeigt den Teststand mit eingebauter Brennstoffzelle.

Parameter		von	bis
aktive Fläche	$\text{cm}^2$	23	
Zelltemperatur	$^{\circ}\text{C}$	85	95
Befeuchtertemperatur	$^{\circ}\text{C}$	69	92
Durchfluss $\text{H}_2$	sccm	120	360
Durchfluss Luft	sccm	400	1200
Überdruck	bar	0	1,5

**Tabelle 4.1:** Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle



**Abbildung 4.1:** Foto des Teststands am DLR

## 4.2 Herstellparameter und Katalysatorzusammensetzung der Membranen

Die Herstellparameter der MEAs ergeben sich aus vorhergehenden Messreihen mit anderen Serien der genutzten Membranen. Der Pressdruck welcher an der Heißpresse eingestellt wird, beträgt  $690 \text{ N/cm}^2$ . Die Presstemperatur wird in den Bereichen von  $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $190 \text{ }^{\circ}\text{C}$  variiert. Die MEAs erfahren unterschiedliche Presszeiten von 1 bis 10 min in 5 min-Schritten. Die Variation dieser Parameter und der Einfluss auf die Leistung der Membran wird im Laufe dieser Studienarbeit eingehend untersucht. Neben den Brennstoffzellen mit Membranen des JST Typs C wurden zum Vergleich auch eine Ion Power Membran mit der Bezeichnung NR212 verwendet und getestet. Sie besteht aus einem Elektrolyt aus Nafion und kohlenstoffgeträgertem Platin als Elektrode.

Temperatur / Zeit	1 min	5 min	10 min
140 °C	JST Type C-5	JST Type C-2	
170 °C		JST Type C-1/C-3	JST Type C-8
190 °C		JST Type C-7	JST Type C-9/C-10
210 °C		JST Type C-6	JST Type C-11

**Tabelle 4.2:** Membranen-Elektroden-Einheiten nach Presszeit und Presstemperatur geordnet

Es wurden Versuchsergebnisse aus vorherigen Messungen mit den Membran JST Type C in diese Studienarbeit übernommen, um die Vollständigkeit sicher zu stellen. Die Katalysatorzusammensetzung der Elektroden ändert sich, je nach Produktionscharge und Produktionsdatum der Elektroden. Eine exakte Einhaltung der Katalysatorzusammensetzung ist ausgeschlossen, da Abwiegungenauigkeiten, Maschinenungenauigkeiten und Umlaufhäufigkeit der Membranen über der Breitschlitzdüse immer unterschiedlich sind, Erfahrungswerten unterliegen und nicht direkt an der Maschine gemessen werden können. Die Katalysatorzusammensetzung für die Membranen ist daher in Tabelle 4.3 für Kathode und Anode zusammengefasst. Die Sollbeladung der Elektroden mit dem Katalysatormaterial aus 70 % Platin und 30 % Nafion sollte  $0,5 \text{ mg Platin / cm}^2$  betragen.

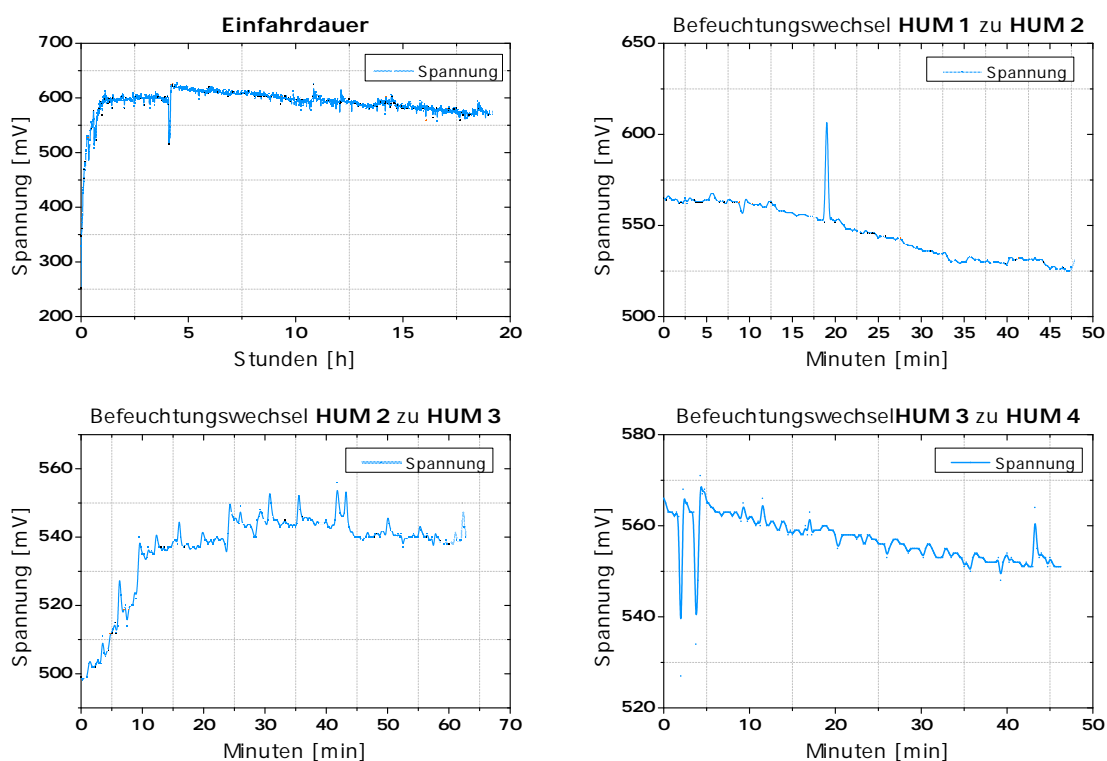
## 4.3 Prüfprogramm

Das in Tabelle 4.7 aufgeführte Prüfprogramm enthält die einzelnen Prüfschritte welche in der dargestellten Reihenfolge abgearbeitet werden um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen. Die Prüfroutine, welche die Befeuchtungen und Zelltemperaturen beschreibt, wird als HUM bezeichnet. HUM leitet sich aus dem englischen Wort humidity ab und steht somit für die einzelnen Befeuchtungsstufen der Membran. Die Variationen reichen von 90 %-iger Befeuchtung an Kathode und Anode bis zu 50 %-iger Befeuchtung an Kathode und Anode. Zwischen den Wechseln von einem HUM-Betriebspunkt zum nächsten sind Einspielzeiten vorgesehen, die sich aus Versuchen ergeben, welche in Abbildung 4.2 dargestellt sind. War ein Abfall bzw. Aufbau der Zellspannung bei

Membran	Material	Anode	Kathode
		mg Platin / $cm^2$	mg Platin / $cm^2$
JST Type C-1	Pt-Mohr 70 % / PTFE 30%	1,0	1,2
JST Type C-2	Pt-Mohr 70 % / PTFE 30%	0,5	0,51
JST Type C-3	Pt-Mohr 70 % / PTFE 30%	0,5	0,51
JST Type C-4	Pt-Mohr 70 % / PTFE 30%	0,5	0,51
JST Type C-5	Pt-Mohr 70 % / PTFE 30%	0,56	0,5
JST Type C-6	Pt-Mohr 70 % / PTFE 30%	0,47	0,47
JST Type C-7	Pt-Mohr 70 % / PTFE 30%	0,48	0,57
JST Type C-8	Pt-Mohr 70 % / PTFE 30%	0,48	0,57
JST Type C-9	Pt-Mohr 70 % / PTFE 30%	0,48	0,57
JST Type C-10	Pt-Mohr 70 % / PTFE 30%	0,48	0,57
JST Type C-11	Pt-Mohr 70 % / PTFE 30%	0,47	0,47
Ion Power NR 212	Pt-C	k.A.	k.A.

**Tabelle 4.3:** Katalysatorbeladung der Membranen-Elektroden-Einheiten

konstantem Strom von 11,5 A erkennbar musste die Einspielzeit verlängert werden. Verkürzung dieser Zeiten sind nicht vorgenommen worden.



**Abbildung 4.2:** Einfahrzeiten zwischen den verschiedenen Befeuchtungsstufen

Die Strom-Spannungs-Kennlinien werden mit einer elektrischen Last von Zentro aufgezeichnet, welche durch die Steuerungssoftware des Teststands geregelt wird. Bei der Software han-

delt es sich um eine DLR-interne Entwicklung, die mit der zuvor erwähnten SPS über die COM-Schnittstelle des Rechners verbunden ist. Sie ermöglicht die Regelung der Bubbler-temperatur, Zelltemperatur, des Durchflusses und die Datenerfassung mit grafischer Darstellung aller relevanten Parameter in einem Plot. Die Kennlinien werden potentiostatisch mit den in Tabelle 4.4 angegebenen Spannungsschritten aufgenommen. Die Grenzspannung von 300 mV wurde nicht unterschritten, da der Strom in diesen Bereichen stark schwankt.

Spannungen
OCV
900 mV
800 mV
700 mV
600 mV
500 mV
400 mV
300 mV

**Tabelle 4.4:** Spannungen bei Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinie

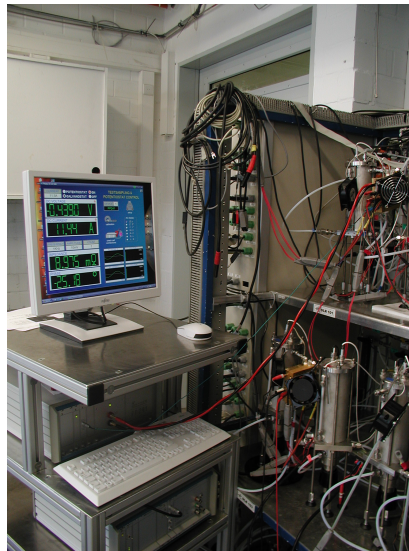
Eine Haltezeit der Spannung in jedem Betriebspunkt von 2 Minuten (s.a. Tabelle 4.7) ist vorgesehen. Dabei kann beobachtet werden, dass die tatsächlichen Spannungen oftmals um wenige mV vom eingestellten Wert abweichen. Diese Abweichungen können in den meisten Fällen vernachlässigt werden, und tragen nicht zu einer schlechteren Vergleichbarkeit der Ergebnisse bei. Die Aufnahme der Dauerkurven begann nach der Aufnahme der unterschiedlichen HUM-Befeuchtungsstufen im galvanostatischen Betrieb bei einer Stromdichte von  $0,5 \text{ A/cm}^2$ . Untersucht wurde der Abfall der Zellspannung im Dauerbetrieb. Außerdem wurden, wenn es der Zellzustand nach den Dauertests ermöglichte, Impedanzspektren und Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen.

Der Durchfluss während der Aufnahmen der Strom-Spannungs-Kennlinie ergibt sich aus den maximalen Durchflusswerten für Luftsauerstoff und Wasserstoff aus Tabelle 4.1. Der Durchfluss für die Elektrochemische Impedanzspektroskopie ergibt sich aus den minimalen Durchflusswerten für Luftsauerstoff und Wasserstoff aus Tabelle 4.1. Der  $\lambda$ -Wert ist auf einen Wert von 1,5 an der Anode und 2 an der Kathode eingestellt. Dieser Wert steht für das Verhältnis von tatsächlich vorhandener Luftmenge zu stöchiometrisch notwendiger Luftmenge die zur chemischen Reaktion notwendig ist.

$$\lambda = \frac{m_{\text{tats}}}{m_{\text{st}}} \quad (4.1)$$

Die Impedanzspektroskopie wird mit dem Power-Potentiostaten PP241 an einer IM6-Impedanzanlage und Auswertalgorithmen der Firma Zahner durchgeführt. Der Potentiostat

wird dafür direkt mit der Zelle über Stromkabel und Senseleitung für die Spannung verbunden. Die Messungen werden allesamt pseudogalvanostatisch bei einem Strom von 11,5 A durchgeführt. Die Wechselspannung beträgt 10 mV. Der Messbereich der Wechselspannung ist mit Frequenzen von 30 mHz bis maximal 50 kHz angenommen. Bevor die Messung begonnen werden kann, muss zum Aufbau einer Doppelschicht eine Haltezeit von mindestens 10 min bei 11,5 A angenommen werden.



**Abbildung 4.3:** Foto der an die Brennstoffzelle angeschlossenen EIS-Anlage

Neben den zuvor genannten Messmethoden kommt die optische Methode der Überprüfung von MEAs zum Einsatz. Dabei wird die Probe vor und nach dem Einbau visuell untersucht. So können die Homogenität und Farbe der MEA auf Presstemperatur und Aufbau der Elektrode schließen lassen, sowie Risse in der Membran und Delamination der Backings auf negative Aspekte im Betrieb der Brennstoffzelle schließen lassen. Kann zum Beispiel die Kanalstruktur im Backing erkannt werden, ist davon auszugehen, dass die Verspannung der Gasverteilerplatten zu hoch war und die Gasversorgung gestört [1].

#### 4.4 Sicherheitsparameter des Teststands

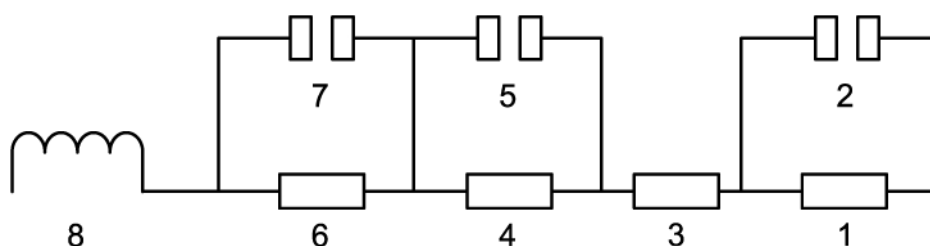
Zum sicheren Betrieb des Teststands ist ein Sicherheitssystem integriert. Dieses nimmt eine automatische Abschaltung des Betriebs vor wenn folgende Parameter über- oder unterschritten werden. Dazu gehören die Zellspannung, der Anodendruck, der Kathodendruck und die Zelltemperatur. Die Sicherheitsparameter sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Um die Sicherheit zu gewährleisten wird der Teststand außerhalb der Betriebsparameter abgeschaltet. Dieses System stellt sicher, dass der Teststand bei einer beschädigten Zelle mit abfallender Zellspannung abschaltet. Gleiches gilt für die Zelltemperatur, welche einen Wert von 105 °C nicht überschreiten sollte um die physikalische und chemische Stabilität der Membran nicht zu gefährden. Dieser Wert ist auf-

grund der Betriebsparameter gewählt und liegt um 10 °C höher als die höchste Zelltemperatur von 95 °C. So wird die Beschädigung der Zelle und des Teststands vermieden, falls es Probleme mit der Zellheizung geben sollte. Das Sicherheitssystem überwacht nicht den Differenzdruck zwischen Anode und Kathode und kann so Beschädigungen aufgrund zu hoher Drücke auf Kathoden und Anodenseite nicht vorbeugen.

Systemparameter	Wert
Zelltemperatur	105 °C
Max. H2 Druck	3500 mbar
Min. H2 Druck	900 mbar
Max. O2 Druck	3500 mbar
Min. H2 Druck	900 mbar
Min. Zellspannung	150 mV

**Tabelle 4.5:** Sicherheitsparameter des Teststands

## 4.5 Simulation der Widerstände



**Abbildung 4.4:** Verwendetes Ersatzschaltbild des Brennstoffzellenaufbaus mit JSR-Membran

Die Simulation der Impedanzen und Widerstände im Einzelnen erfolgen ebenfalls mit Software der Firma Zahner elektrik. Dazu wird das in Abbildung 4.4 dargestellte Ersatzschaltbild genutzt um die Brennstoffzelle als elektrisches System darzustellen und zu visualisieren. Es besteht aus drei Parallelschaltungen eines ohmschen Widerstands und eines Constant Phase Elements<sup>4</sup> und einem dazu in Reihe geschaltetem ohmschen Widerstand, sowie einer ebenfalls in Reihe geschalteten Spule. Die mit den Ziffern 1 und 2 bezeichnete Parallelschaltung eines ohmschen Widerstands und einem Constant Phase Element steht für den Ladungsdurchtrittswiderstand und die Doppelschicht und somit für die Kinetik an der Anode. Der dazu in Reihe geschaltete ohmsche Widerstand (3) ist als Membranwiderstand anzusehen und befindet sich wie in der Brennstoffzelle selbst zwischen Anode und Kathode. Der Durchtrittswiderstand und die Doppelschicht der Kathode wird durch das nächste parallel geschaltete Element (4,5) modelliert und wird gefolgt vom Diffusionswiderstand bzw. der Abbildung des Massentransports an der Kathode, welche wiederum auch eine Parallelschaltung von CPE und ohmschem Widerstand (6,7) darstellt. Die Verluste welche sich in den Kabeln bei hohen Frequenzen ergeben sind durch die Spule mit der Ziffer 7

<sup>4</sup>Constant Phase Element = CPE

dargestellt. Der Diffusionswiderstand bzw. Massentransport an der Anode kann vernachlässigt werden, da sie verglichen mit denen an der Kathode deutlich geringer sind. Dies hängt mit den Oxidationsvorgängen an der Kathode zusammen, welche deutlich größere Widerstände erzeugen als jene an der Anode. Jedem Bauteil im Ersatzschaltbild wird vor der Simulation ein erwarteter Wert zugewiesen der sich je nach Komponente im Ersatzschaltbild ändert. Die vorher berechneten Werte sind in Tabelle 4.6 dargestellt. Die Formeln für die Berechnung der Bauteilwiderstände können in der Bedienungsanleitung der Firma Zahner zum Potentiostaten IM6 nachgelesen werden.

Bauteil	Wert
1	2,038 $m\Omega$
2	33,97 mF
$\alpha$	0,7551
3	2,54 $m\Omega$
4	8,87 $m\Omega$
5	91.11 mF
$\alpha$	0,8539
6	6,064 $m\Omega$
7	8,938 mF
$\alpha$	0,9707
8	12,17 nH

**Tabelle 4.6:** Startwerte der Widerstände

Mit Werten für  $\alpha$  im Bereich von 0,7 bis 0,9 beschreiben die CPE anfangs tendenziell einen Kondensator mit konstanter Phase. Zur Bestimmung der Widerstände durch die Simulation wird ein komplexer nicht-linearer Fit-Algorithmus angewandt um die vordefinierten Parameter des Modells anzupassen. Der Simulationsfehler wird in Prozent ausgegeben und wird zur Beurteilung der Qualität der Simulation herangezogen. Simulationen mit einem Fehler von unter 3 % sind als gute Ergebnisse anzusehen, wohingegen Fehler von über 10 % eine Überprüfung des Modells zur Folge haben sollten, oder die mögliche Fehlerquelle beschrieben werden sollte. Dabei haben unterschiedliche Bauteile und damit ihre Impedanzen unterschiedliche Signifikanz für das Gesamtergebnis und spiegeln den Einfluss auf das Gesamtsystem wider. Durch den iterativen Simulationsprozess können unterschiedliche bekannte Impedanzen bzw. Bauteile von weiteren Simulationen ausgeschlossen werden um die Genauigkeit des Gesamtsystems zu erhöhen, zum Beispiel wenn Impedanzen oder Kapazitäten aus früheren Messungen bekannt sind. [28]

## 4.6 Druckeinfluss trotz drucklosem Betrieb

Die Messungen an den Brennstoffzellen sind alle im drucklosen Betrieb vorgenommen worden. Nur in einzelnen Fällen in denen der Differenzdruck aufgrund von unterschiedlicher Befeuch-



tung an Kathode und Anode oder anderen Einflüssen zu groß wurde, ist eine Nachregelung des Drucks durch das Druckventil am Reaktionsgasausgang notwendig gewesen. Da der gemessene Druck, aufgrund dem zwischengeschaltetem Bubbler, nicht dem Druck in der Zelle entsprach, konnte eine genaue Druckregelung schon aufgrund der technischen Gegebenheiten nicht durchgeführt werden. Die Leistung der Zelle erhöhte sich in seltenen Fällen in einem kleinen Leistungsbereich.

## 4.7 Messablauf

Erläuterung	Gase	Zelltemperatur [°C]	relative Feuchte [%]	Haltezeit	Strom/Spannung
Einfahren	N2/Luft	85	100	1 h	-
Einfahren	H2/Luft	85	100	>12 h	0,5 A/cm <sup>2</sup>
EIS	H2/Luft	85	100	10 min	0,5 A/cm <sup>2</sup>
UI	H2/Luft	85	100	2 min	OCV - 300 mV
HUM 1	H2/Luft	85	90	30 min	0,5 A/cm <sup>2</sup>
EIS	H2/Luft	85	90	10 min	0,5 A/cm <sup>2</sup>
UI	H2/Luft	85	90	2 min	OCV - 300 mV
HUM 2	H2/Luft	85	50	40 min	0,5 A/cm <sup>2</sup>
EIS	H2/Luft	85	50	10 min	0,5 A/cm <sup>2</sup>
UI	H2/Luft	85	50	2 min	OCV - 300 mV
HUM 3	H2/Luft	85	90/50	40 min	0,5 A/cm <sup>2</sup>
EIS	H2/Luft	85	90/50	10 min	0,5 A/cm <sup>2</sup>
UI	H2/Luft	85	90/50	2 min	OCV - 300 mV
HUM 4	H2/Luft	85	50/90	40 min	0,5 A/cm <sup>2</sup>
EIS	H2/Luft	85	50/90	10 min	0,5 A/cm <sup>2</sup>
UI	H2/Luft	85	50/90	2 min	OCV - 300 mV
HUM 1	H2/Luft	95	90	1 h	0,5 A/cm <sup>2</sup>
EIS	H2/Luft	95	90	10 min	0,5 A/cm <sup>2</sup>
UI	H2/Luft	95	90	2 min	OCV - 300 mV
HUM 2	H2/Luft	95	50	40 min	0,5 A/cm <sup>2</sup>
EIS	H2/Luft	95	50	10 min	0,5 A/cm <sup>2</sup>
UI	H2/Luft	95	50	2 min	OCV - 300 mV
HUM 3	H2/Luft	95	90/50	40 min	0,5 A/cm <sup>2</sup>
EIS	H2/Luft	95	90/50	10 min	0,5 A/cm <sup>2</sup>
UI	H2/Luft	95	90/50	2 min	OCV - 300 mV
HUM 4	H2/Luft	95	50/90	40 min	0,5 A/cm <sup>2</sup>
EIS	H2/Luft	95	50/90	10 min	0,5 A/cm <sup>2</sup>
UI	H2/Luft	95	50/90	2 min	OCV - 300 mV
Dauer	H2/Luft	85	90	>72 h	0,5 A/cm <sup>2</sup>

**Tabelle 4.7:** Tabellarisches Prüfprogramm



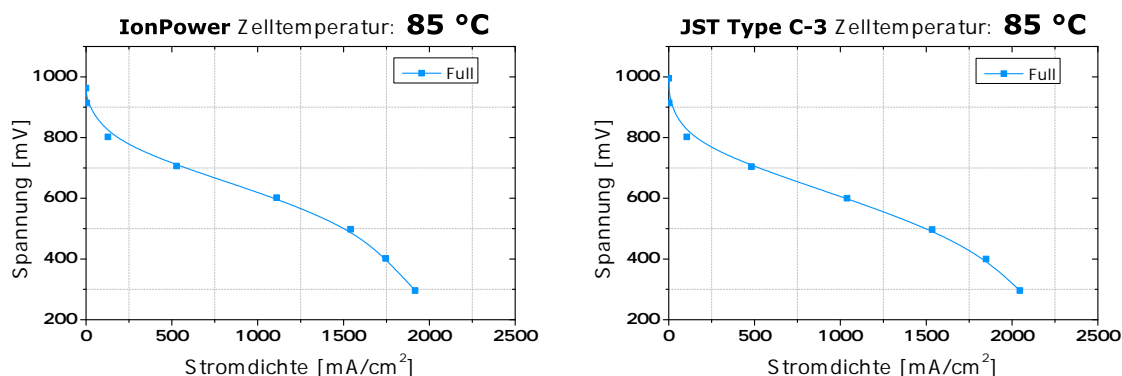
## 5 Auswertung und Ergebnisse

Die Messungen der vorhergehenden Serie von Membranen der Firma JSR zeigte vor allem Degradationen und Verbesserungsbedarf an den Elektroden. Dies ging aus diversen Messungen mit verschiedenen Charakterisierungsmethoden hervor. Vor allem die Dauerhaltbarkeit, bzw. die Dauerleistung der Zelle war durch die Elektroden beeinträchtigt. Weitere Auswertungen der JST Type C sollen nun weitere Erkenntnisse über die Membraneigenschaften und die Verbesserungen der MEAs, insbesondere der Elektroden liefern. Dazu dienen die Messungen und Auswertungen, welche im Rahmen dieser Studienarbeit erstellt worden. Dazu werden die Einflüsse von Zelltemperatur und relativer Gasfeuchte untersucht, um die Auswirkungen dieser wichtigen Brennstoffzellenparameter zu untersuchen. Im Anschluss werden die Eigenschaften der Membran-Elektroden-Einheiten mit Hinblick auf ihre Herstellung untersucht und mit den Messdaten der Impedanzspektroskopie charakterisiert. Dies soll Rückschlüsse auf eine optimale Elektrodenzusammensetzung und Herstellung liefern.

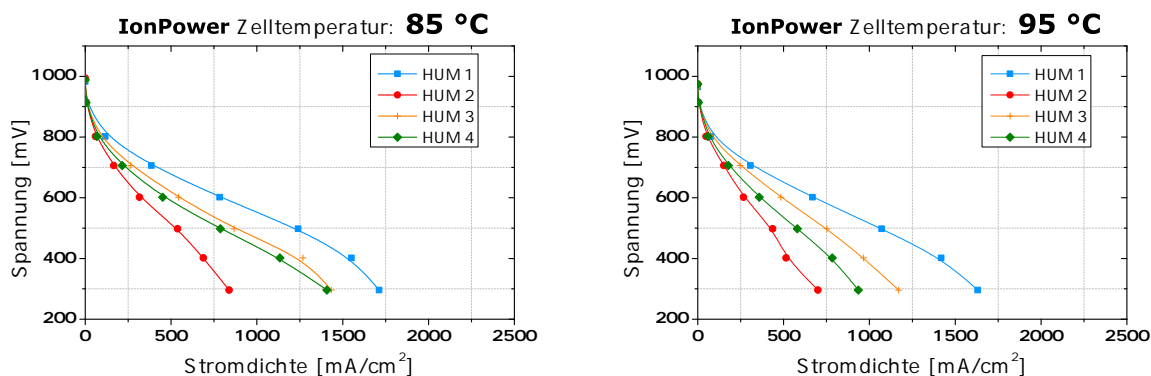
### 5.1 Zelltemperatur und relative Gasfeuchte

Die Zelltemperatur hat auf die Leistung der Zelle einen nennenswerten Einfluss, der auf die thermodynamischen Grundlagen aus Kapitel 2.2 zurückgeführt werden kann. Im Gegensatz zu Wärmekraftmaschinen nimmt hier der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle mit steigender Temperatur ab. Gegenzuglicherweise dazu können die Reaktionen der kalten Verbrennung bei höheren Temperaturen schneller ablaufen und damit die Kinetik der Zellreaktionen verbessern. Ein weiterer Einflusspunkt der Zelltemperatur liegt in der thermischen Stabilität der nicht-fluorierten Membran, dem Ionenleiter. Die Niedertemperatur PEM-Brennstoffzelle arbeitet normalerweise in Bereichen von 60 °C bis 80 °C Zelltemperatur. Eine Erhöhung der Betriebstemperatur wie in dieser Studienarbeit vorgenommen beeinflusst die Leistung der Zelle. Die Membranen der JSR-Corporation sind in Kapitel 3.1.1 beschrieben und sollen eine besondere physikalische, chemische und thermische Stabilität aufweisen. Diese nicht-fluorierten Membranen können aufgrund ihrer besonderen Zusammensetzung aus Kohlenwasserstoffen auch annehmbare Leistung bei überhöhten Temperaturen (>80 °C) liefern. Die Zelleistung wird des Weiteren durch die Befeuchtung der Membran in einem relativ weiten Bereich verändert [5]. Die große Bedeutung der Relativen Feuchte der Reaktionsgase kann unter anderem damit erklärt werden, dass die JST-Membran in einem angehobenen Temperaturbereich arbeitet und so die Befeuchtung eine zentrale Rolle bei der Zelleistung spielt. Die thermische Beständigkeit bei Befeuchtungen mit heißem Wasser spielen damit auch eine tragende Rolle. Die Wichtigkeit wird noch untermauert durch den Fakt, dass alle Versuche am Teststand des DLR drucklos durchgeführt worden sind und so die Bedeu-

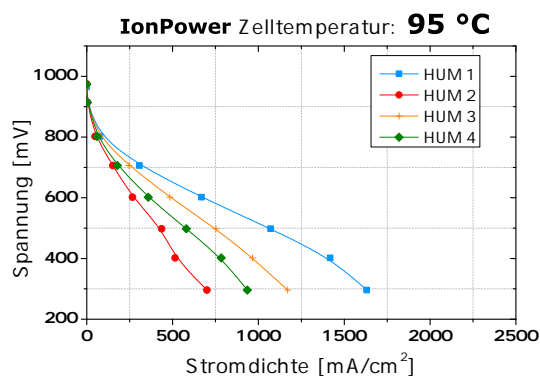
tung des Eingangs- und Ausgangsdrucks, wie in Formel 2.8 beschrieben, keine Rolle spielt und die Leistung der Zelle nicht verändern kann. Eine nicht ausreichende Befeuchtung der Brennstoffzelle führt zu einem verminderten Protonenleitvermögen und mindert die Zelleistung signifikant. In dieser Studienarbeit wurde neben der 50 %-igen Befeuchtung, die unterschiedlichen Befeuchtungen an Kathode und Anode untersucht, um den Einfluss der Feuchte auf Anoden- und Kathodenseite zu ermitteln. Im Folgenden werden die Einflüsse dieser beiden Parameter in Strom-Spannungs-Kennlinien und Bode-Diagrammen an ausgewählten Zellen dargestellt, um im Anschluss daran eine generalisierte Leistungsverteilung ablesen zu können. Als Vergleichsmembran zur eingesetzten JST Type C-3 Membran wird die kommerzielle Ion Power Membran NR212 verglichen. Dazu wird im ersten Schritt die Strom-Spannungs-Kennlinie bei voller Befeuchtung dargestellt und anschließend die verschiedenen Befeuchtungsstufen bei den unterschiedlichen Zelltemperaturen von 85 °C und 95 °C verglichen.



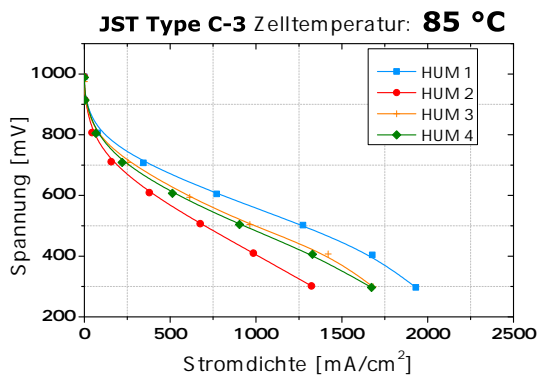
**Abbildung 5.1:** Strom-Spannungs-Kennlinien der kommerziellen IonPower Membran (links) und der JST Type C-3 (rechts) bei voller Befeuchtung



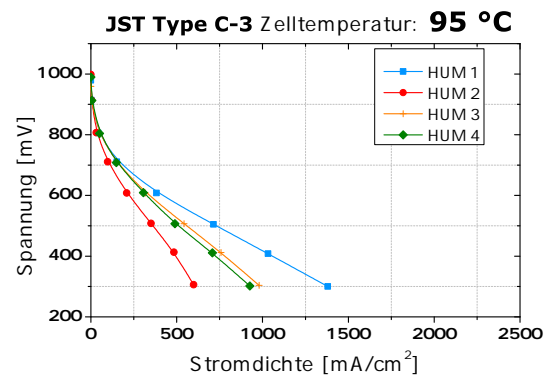
**Abbildung 5.2:** Strom-Spannungs-Kennlinien der Ion Power Membran bei 85 °C Zelltemperatur



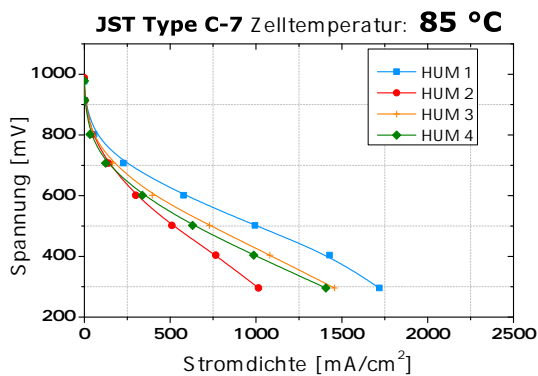
**Abbildung 5.3:** Strom-Spannungs-Kennlinie der Ion Power Membran bei 95 °C Zelltemperatur



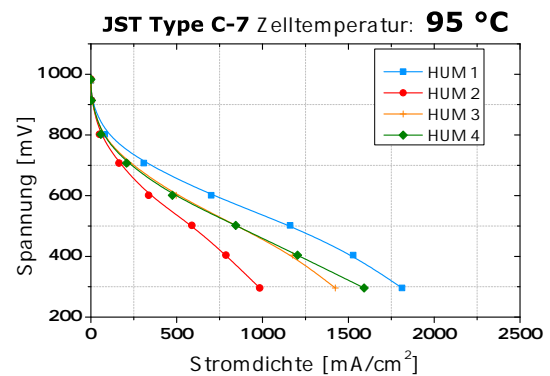
**Abbildung 5.4:** Strom-Spannungs-Kennlinie der JST Type C-3 Membran bei 85 °C Zelltemperatur



**Abbildung 5.5:** Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-3 Membran bei 95 °C Zelltemperatur



**Abbildung 5.6:** Strom-Spannungs-Kennlinie der JST Type C-7 Membran bei 85 °C Zelltemperatur



**Abbildung 5.7:** Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-7 Membran bei 95 °C Zelltemperatur

Wie zuvor vermutet und aus den theoretischen Betrachtungen der Brennstoffzelle zu entnehmen ist hat die Zelltemperatur und die Befeuchtung der Membran einen Einfluß auf das Betriebsverhalten der Brennstoffzelle. Dabei lässt die Auswertung der Strom-Spannungs-Kennlinien eine gleichmäßige Verteilung der Befeuchtungsergebnisse erkennen. Grundsätzlich lässt sich aus den aufgenommenen Kurven erkennen, dass eine um 10 K erhöhte Zelltemperatur, verglichen mit einer Betriebstemperatur von 85 °C, die Leistung der Brennstoffzelle mindert. Den größten Einfluss aber hat die Gasbefeuchtung durch die am Kathoden- und Anodeneingang installierten Gasbefeuchter. Während die Änderung der Betriebstemperatur, wie in Abbildung 5.2 und 5.3 zu sehen, eine Leistungseinbuße von 5% bei der Ion Power und wie in Abbildung 5.4 und 5.5 zu sehen, maximal 30% bei der JST Type C-3 hat, ist die Änderung der Befeuchtung ein deutlich größerer Faktor der Leistungsbeeinflussung. Bei Befeuchtungsstufe HUM 2 verliert die Zelle ausgestattet mit der JST Type C-3 57 % ihrer Leistung bei einer Zelltemperatur von 95 °C und die Ion Power Zelle büßt, bei selber Zelltemperatur, 48 % ihrer Stromdichte ein. Die 100 %-ige Befeuchtung (FULL) nach dem mind. 12-stündigen Einfahren der Zelle erzielt die

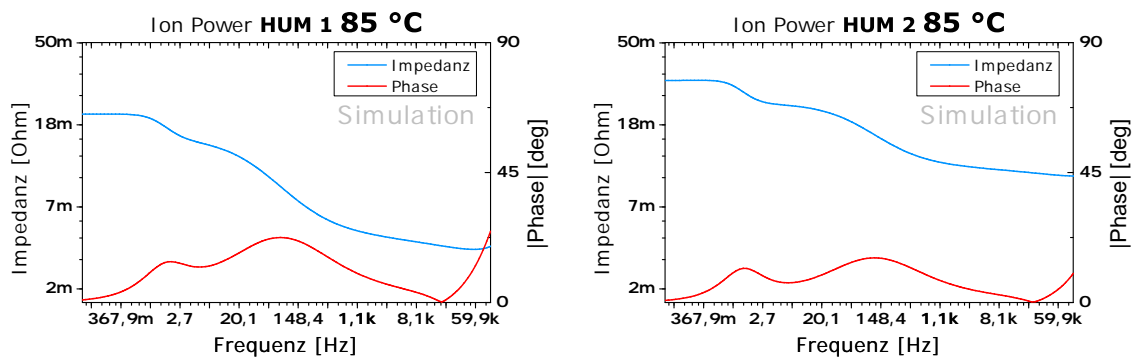
höchsten Leistungen mit Stromdichten von bis zu  $2 \text{ A/cm}^2$  bei Zellspannungen von 300 mV (vgl. Abbildung 5.1). Dabei werden bei einer aktiven Zellfläche von  $23 \text{ cm}^2$  bis zu 47 A Strom erzeugt und die Leistung einer einzelnen MEA beträgt maximal 35 A bei einer Spannung von 500 mV. Die Protonenleitfähigkeit kann also bei 100 %-iger Befeuchtung als maximal angenommen werden und ist den anderen Befeuchtungen hinsichtlich der Leistung vorzuziehen, falls andere Betriebszustände keine Rolle spielen. Die Transportmechanismen der Ionen in der Membran der PEM-Brennstoffzelle sind die Erklärung für dieses Betriebsverhalten, Wassermoleküle transportieren die Wasserstoff-Ionen von Anode zu Kathode. Die 100 %-ige Befeuchtung bei 95 °C wurde in diesem Testzyklus nicht vorgenommen. Bei dieser Zelltemperatur war die maximale Befeuchtung auf 90 % beschränkt um siedendes Wasser in den Befeuchtern zu vermeiden. Die Befeuchtungsstufe HUM 1 weist Stromdichten von  $1,5 \text{ A/cm}^2$  bei Zellspannungen von 300 mV auf. Die Leistungen liegen damit bei 10 W bis 13 W. Veränderungen bei Befeuchtungsstufe HUM 2, können in den Diagrammen 5.2 - 5.7 abgelesen werden. Die Stromdichte sinkt auf minimale Werte von  $0,6 \text{ A/cm}^2$  und Leistungen von 4 W bei Zellspannungen von 300 mV. Zwischen diesen beiden Extremfällen liegen die Werte der unterschiedlichen Befeuchtungen von 50 % und 90 %, an Anode und Kathode. Hier können die Leistungswerte im Schnitt mit 6 W bis maximal 11 W abgelesen werden. Daraus kann aber auch geschlussfolgert werden, dass eine nicht ausreichende Befeuchtung an der Kathode eine größere Auswirkung auf die Leistung der Zelle hat als die mangelnde Befeuchtung der Anode. Dabei muss festgestellt werden, dass die Unterschiede zwischen den Befeuchtungen HUM 3 und HUM 4 marginal sind, verglichen mit den Unterschieden zwischen den Befeuchtungen HUM 1 und HUM 2. Schlussfolgernd aus diesen Ergebnissen kann eine Reihenfolge der Befeuchtungsstufen und der korrespondierenden Leistungsdichten erstellt werden, welche auch mit den anderen Versuchsergebnissen <sup>1</sup> korrelieren. Diese sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Befeuchtung	Erklärung
Full	100% Befeuchtung
HUM 1	90% Befeuchtung
HUM 3	90% Befeuchtung Kathode / 50% Befeuchtung Anode
HUM 4	50% Befeuchtung Kathode / 90% Befeuchtung Anode
HUM 2	50% Befeuchtung

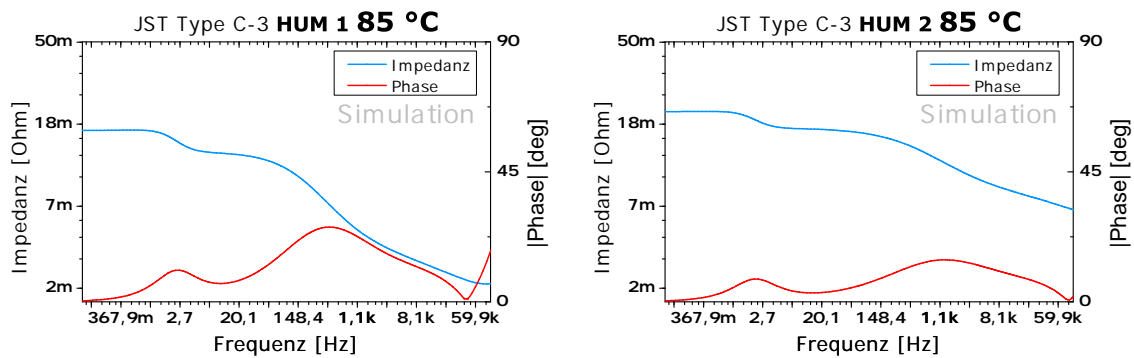
**Tabelle 5.1:** Befeuchtungsstufen geordnet nach erzielter Zelleistung

Dieser Einfluß der relativen Feuchtigkeit auf die Strom-Spannungs-Kennlinien tritt auch bei allen weiteren getesteten Zellen auf. Um den Umfang der Auswertung zu reduzieren, werden deshalb nur noch die Befeuchtungsstufen HUM 1 und HUM 2 berücksichtigt. Die Befeuchtungszustände HUM 3 und HUM 4, sowie Full werden nur in gesonderten Fällen erwähnt und betrachtet.

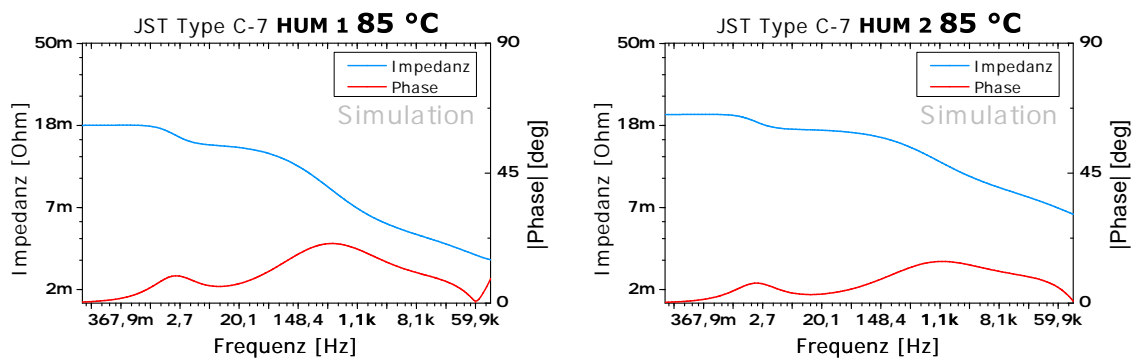
<sup>1</sup>im Anhang zu finden



**Abbildung 5.8:** Bode-Diagramm der IonPower-Membran bei unterschiedlicher Befeuchtung und einer Zelltemperatur von 85 °C



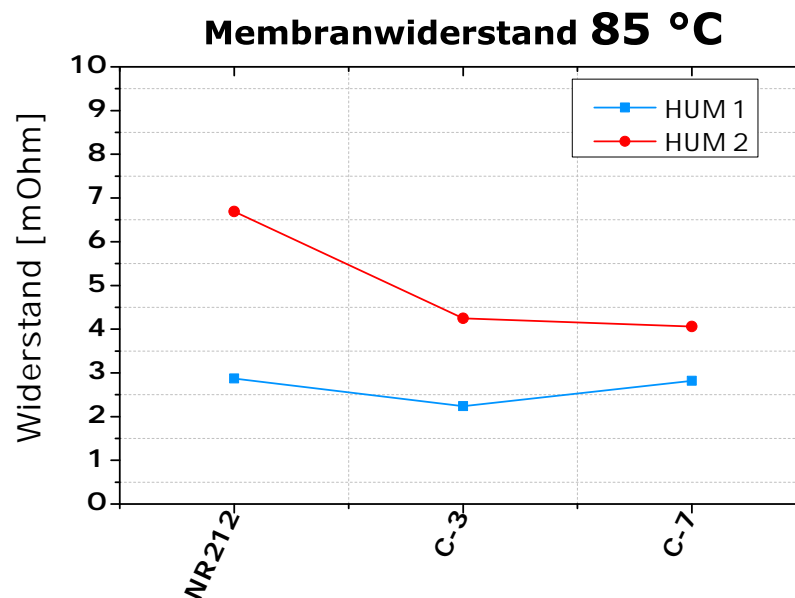
**Abbildung 5.9:** Bode-Diagramm der JST Type C-3-Membran bei unterschiedlicher Befeuchtung und einer Zelltemperatur von 85 °C



**Abbildung 5.10:** Bode-Diagramm der JST Type C-7-Membran bei unterschiedlicher Befeuchtung und einer Zelltemperatur von 85 °C

Die zuvor erwähnte Protonenleitfähigkeit steht in Relation zum Membranwiderstand, welcher mit Hilfe der Impedanzspektroskopie ermittelt werden kann. Zuvor sind in den Abbildungen 5.8 - 5.10 die Impedanzspektren bei 90 %-iger und 50 %-iger Befeuchtung der Membranen Ion Power

und JST Type C-3 und JST Type C-7 gegenüber gestellt. Dabei werden die simulierten Bodediagramme verwendet, um den Frequenzbereich von 100 mHz bis zu 100 kHz zu erfassen und auswerten zu können<sup>2</sup>. Dies war in den Messungen nicht immer möglich, da vor allem besonders hohe Frequenzbereiche instabile Messwerte lieferten und die Messung zum Abbruch kam. Die Diagramme lassen erkennen, dass der Membranwiderstand zum Teil signifikant steigt während die Diffusionswiderstände an den Elektroden und die Kabelwiderstände annähernd gleich bleiben. Dies ist an hohen Impedanzen im hochfrequenten Bereich für den Membranwiderstand und ähnlichen Gesamtwiderständen zu erkennen, die im niederfrequenten Bereich des Bodediagramms abzulesen sind. Dies untermauert die Vermutung des ansteigenden Membranwiderstands und der verminderten Protonenleitfähigkeit durch mangelnde Befeuchtung der Membran. Dennoch sind die Widerstände der JST Type C Membran verglichen mit der kommerziellen Membran von Ion Power deutlich geringer, beachtet man die logarithmische Auftragung des Bodediagramms.



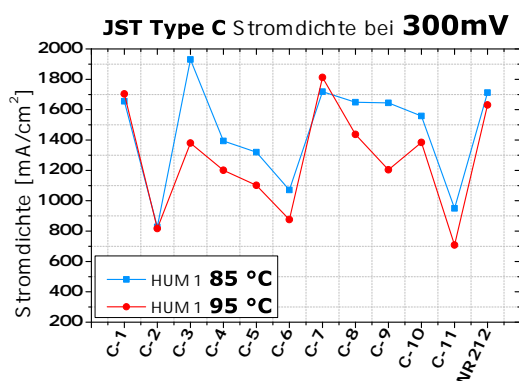
**Abbildung 5.11:** Änderung des Membranwiderstands bei unterschiedlicher Befeuchtung

Dies wird in Abbildung 5.11 besonders bei mangelnder Befeuchtung im HUM 2-Betriebsbereich deutlich. Hier liegen die Membranwiderstände der Ion Power Membran doppelt so hoch wie die der Vergleichsmembranen des Herstellers JSR. Nach Simulation mit dem Ersatzschaltbild aus Kapitel 4.5 sind die Widerstände für die Ion Power Membran mit Werten von 2,9 mOhm (HUM 1) und 6,7 mOhm (HUM 2) ermittelt worden. Die JSR-Membranen kommen hier auf Werte von 2,2 mOhm (HUM 1, C-3) und 4,3 mOhm (HUM 2, C-3) beziehungsweise 2,8 mOhm (HUM 1, C-7) und 4,1 mOhm (HUM 2, C-7). Die Werte der Simulation weisen einen relativen Fehler im Bereich von 1,0 % und 3,5 % auf und sind damit in Hinblick auf die Qualität der Ergebnisse verwend- und vergleichbar. In Abbildung 5.11, in welcher die Membranwiderstände der drei Vergleichsmembranen bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt sind, kann der höhere Anstieg, im Vergleich

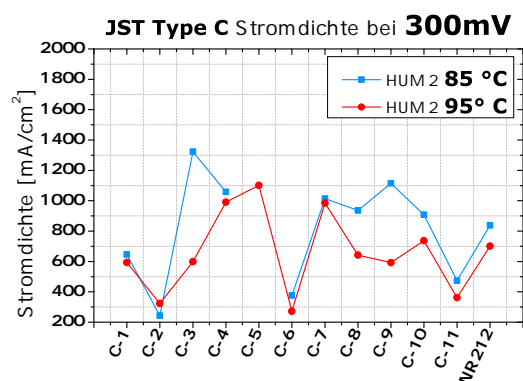
<sup>2</sup>Die aufgenommenen Bodediagramme befinden sich im Anhang in Abbildung 8.14 - 8.16



mit den Membranen der Firma JSR, des Membranwiderstands der Ion Power-Membran bei Temperaturanhebung abgelesen werden. Diese Werte stehen dabei im Gegensatz zu einander. Zwar haben die JSR Membranen höhere Leistungen bei Zelltemperaturen um 85 °C, die Ion Power-Membran ist aber leistungsfähiger bei Temperaturen von 95 °C. Dies steht im Kontrast zur theoretisch anvisierten höheren Leistungsfähigkeit und dem im Vergleich geringeren Membranwiderstand der JSR-Membranen bei erhöhten Temperaturen. Betrachtet man die Strom-Spannungskennlinien der JST Type C-7 in Abbildung 5.7 ist ein Leistungsanstieg bei 95 °C und den Befeuchtungsstufen HUM 1 und HUM 4 zu erkennen.



**Abbildung 5.12:** Stromdichtevergleich bei der Befeuchtungsstufe HUM 1 und Temperaturen von 85 °C und 95 °C



**Abbildung 5.13:** Stromdichtevergleich bei der Befeuchtungsstufe HUM 2 und Temperaturen von 85 °C und 95 °C

Der direkte Leistungsvergleich aller Membranen, aufgetragen in den Befeuchtungsstufen HUM 1 (s. Abb.: 5.12) und HUM 2 (s. Abb.: 5.13) bei 300 mV Zellspannung zeigt hingegen die erwartete Verteilung der Stromdichten. Diese sind sowohl bei erhöhten Temperaturen niedriger, als auch bei nicht ausreichender Befeuchtung niedriger als die direkten Vergleichsmessungen. Auffällig ist die Variation und Streuung der Ergebnisse in einem breiten Stromdichtebereich, da die Zustände in der Brennstoffzelle bei 300 mV teilweise stark instationäres Verhalten aufweisen und es so zu deutlichen Unterschieden kommen kann.

## 5.2 Einfluss von Presstemperatur und Pressdauer

Um den Einfluss von Presstemperatur und Presszeit zu ermitteln werden die MEAs mit den verschiedenen Herstellparametern gegenüber gestellt und verglichen. Wie in Kapitel 5.1 herausgearbeitet, verhalten sich die MEAs bei den unterschiedlichen Befeuchtungsstufen ähnlich. Daher wird der Vergleich bei Presstemperatur und Presszeit mit den Daten der Befeuchtungsstufe HUM 1 und einer Zelltemperatur von 85 °C dargestellt. Der Vergleich bei einer Presstemperatur von 210 °C muss bei Befeuchtungsstufe HUM 3 erfolgen, da die Messwerte von HUM 1 fehlen, ausserdem wurden die MEAs dieser Presstemperatur auf einem Teststand mit einem fehlerhaften Wasserstoff-MFC gefahren und können somit nur unter einander verglichen werden. Hier kann also nur die Presszeit von Relevanz sein. Um den Einfluss der Katalysatorzusammensetzung auf die Vergleichsergebnisse in diesem Kapitel ausschließen zu können, muss darauf geachtet werden, dass eine ähnliche Zusammensetzung an den Elektroden, bezogen auf die IST-Beladung, vorliegt. Das heißt die MEA JST Type C-1 mit einer Presstemperatur von 170 °C ist in diesem Vergleich ausgeschlossen, da sie eine doppelt so hohe Beladung an Katalysatormaterial aufweist wie die anderen Prüfobjekte. Es ist anzunehmen, dass Veränderungen an der Presszeit und der Presstemperatur gleichmäßige Veränderungen der Elektrodenstruktur hervorrufen. Beginnend mit einer Presstemperatur von 140 °C, über 170 °C und 190 °C bis hin zu 210 °C werden die Zeiten im Bereich von einer Minute bis zu zehn Minuten verglichen. Der Pressparametervergleich wird gemäß der folgenden Tabellen 5.2 - 5.5 vorgenommen. Die Impedanzen welche in den folgenden Diagrammen aufgeführt sind, ergeben sich aus Simulationsrechnungen mit dem JSR-Ersatzschaltmodell aus Kapitel 4.5. Die kompletten Simulationsergebnisse für die jeweilige Brennstoffzelle befinden sich im Anhang dieser Arbeit, sowie die Fehlerprozent der Simulationsrechnungen. Die Strom-Spannungs-Kennlinien dienen dem Vergleich der Leistungsfähigkeit. Zum weiteren Vergleich sind die Leerlaufspannungen der Zelle angegeben.

5.2.1 Pressdauer

Zeit [Minuten]	MEA	Temperatur [°C]	OCV [mV]
1	JST Type C-5	140	985
5	JST Type C-2	140	990

Tabelle 5.2: MEAs mit einer Presstemperatur von 140 °C

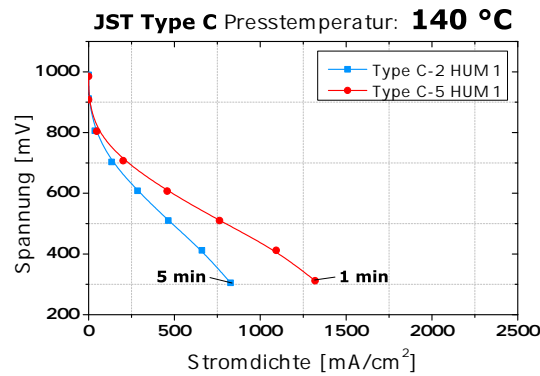


Abbildung 5.14: Presszeitvergleich bei 140 °C

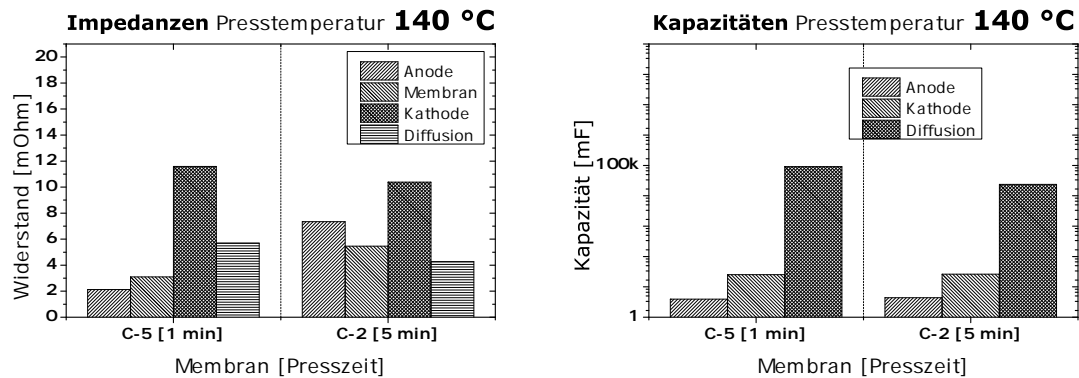


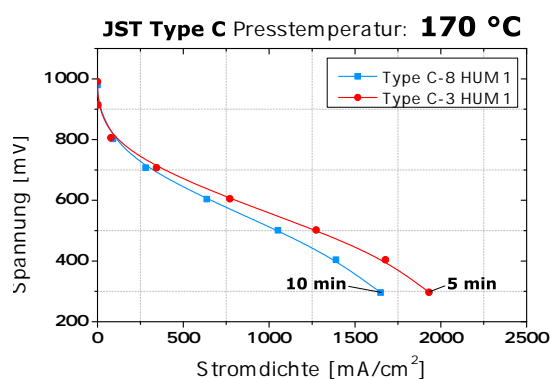
Abbildung 5.15: Resistive Widerstände und Kapazitäten bei einer Presstemperatur von 140 °C im Vergleich

Wie in Abbildung 5.14 abzulesen ist, erreicht die MEA C-5 die höchsten Stromdichte. Eine Verteilung der Leistungsfähigkeit nach der Presszeit ist zu erkennen. Die Verpressung der MEA bei 1 min kann die höchsten Stromdichten erbringen. Die MEA JST Type C-4 wurde bei ähnlichen Pressparametern hergestellt, ist aber mit der E-Tek Gasdiffusionsschicht verpresst. Daher kann ein direkter Vergleich hier nicht vorgenommen werden, später wird aber noch einmal auf die Leistungsfähigkeit dieser Membran eingegangen. Eine niedrige Presszeit kann somit als vorteilhafter angesehen werden, betrachtet man allein die MEAs mit der Gasdiffusionsschicht SGL BC25. Vergleicht man die Impedanzen, weisen diese MEAs hohe resistive Widerstände an der Kathode auf, die JST Type C-5 weist zusätzlich vergleichsweise hohe Widerstände an der Anode

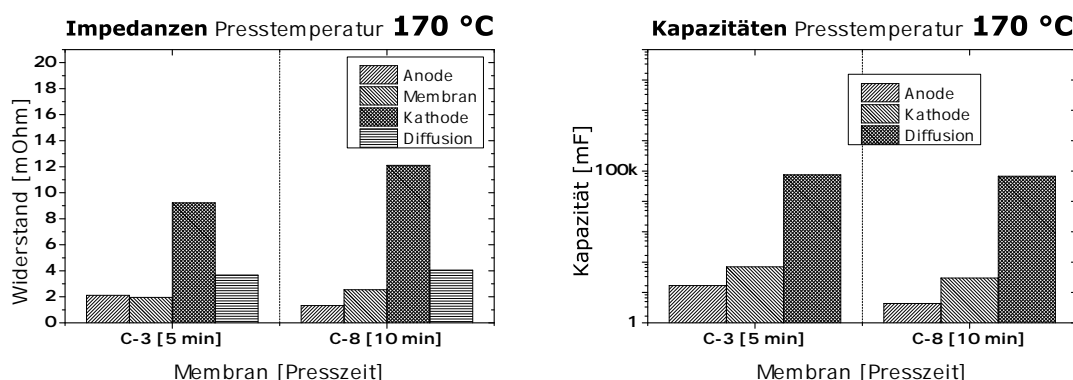
(7,35 mOhm) und an der Membran (5,46 mOhm) auf. Diese Werte sind doppelt so hoch, verglichen mit der Vergleichsmembran, welche an der Anode einen Widerstand von 2,13 mOhm und die Membran einen Widerstand von 3,1 mOhm hat. Da höhere Kapazitäten auf eine niedrige Impedanz schließen lassen, wie aus dem Kapitel 4.5 hervorgeht, sind die Diffusionsvorgänge an der Anode die maßgeblichen Verluste. Hier treten niedrigere Kapazitäten auf die zu erhöhten Impedanzen führen, was sich aufgrund der Eigenschaften der Impedanzen eines Kondensator ergibt. Eine signifikante Änderung ist nur bei den Diffusionsvorgängen zu beobachten, welche mit zunehmender Presszeit schlechter werden und höhere Impedanzen entwickeln. Zu beachten ist hier die logarithmische Auftragung der Kapazitäten.

Zeit [Minuten]	MEA	Temperatur [°C]	OCV [mV]
5	JST Type C-3	170	991
10	JST Type C-8	170	980

**Tabelle 5.3:** Presszeitübersicht bei 170 °C



**Abbildung 5.16:** Presszeitvergleich bei 170 °C



**Abbildung 5.17:** Resistive Widerstände und Kapazitäten bei einer Presstemperatur von 170 °C im Vergleich

Aus Abbildung 5.16 geht hervor, dass eine geringere Pressdauer von 5 min eine erhöhte Stromdichte aufweist. Es ist auch zu erkennen, dass die resistiven Widerstände bei einer kürzeren Press-

zeit, vor allem an der Kathode niedriger liegen und die Kapazitäten geringer werden und somit der Widerstand an Anode, Kathode und der Diffusion erhöht wird (s. Abb.: 5.17). Der Widerstand an der Anode wird bei der JST Type C-8 geringer und könnte somit auf eine verbesserte Verbindung der GDL mit der MEA auf Anodenseite schließen, während der Membranwiderstand auf gleichem niedrigen Niveau liegt. Eine Bestätigung dieses Verhaltens muss noch durch weitere Presszeitproben und- messungen bei dieser Presstemperatur getestet werden. Die Leerlaufspannungen sind mit 980 mV und 991 mV in einem ähnlich hohen Bereich.

Zeit [Minuten]	MEA	Temperatur [°C]	OCV [mV]
5	JST Type C-7	190	977
10	JST Type C-9	190	979
10	JST Type C-10	190	984

Tabelle 5.4: Presszeitübersicht bei 190 °C

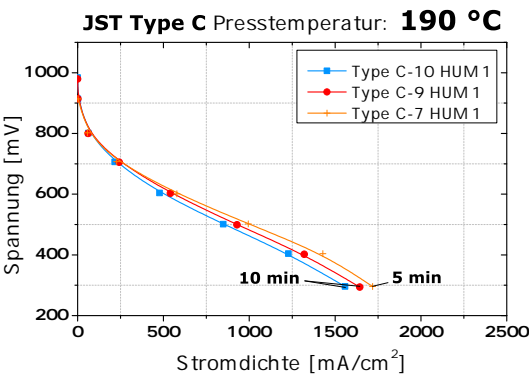


Abbildung 5.18: Presszeitvergleich bei 190 °C

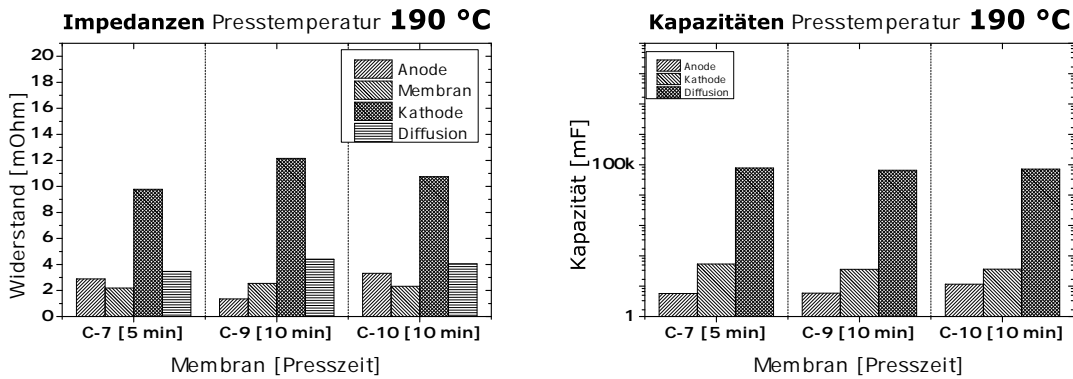


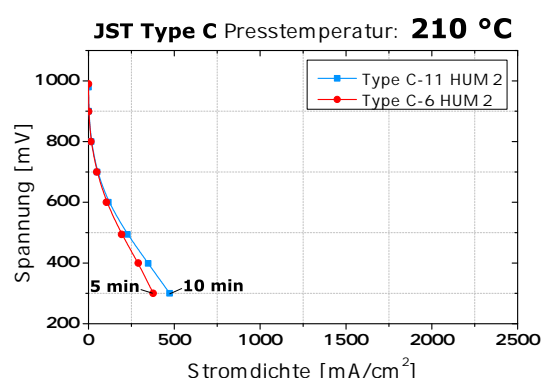
Abbildung 5.19: Resistive Widerstände und Kapazitäten bei einer Presstemperatur von 190 °C im Vergleich

Auch bei Temperaturen von 190 °C kann in Abbildung 5.18 beobachtet werden, dass kürzere Presszeiten zu höheren Stromdichten führen. In diesem Fall sind die Unterschiede aber nicht

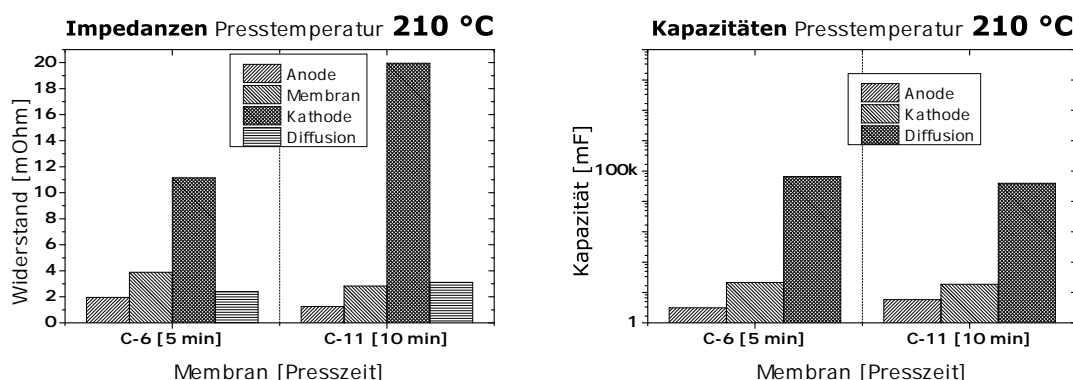
aussagekräftig genug. Alle Proben liegen in einem ähnlichen Leistungsbereich. Die Zellen JST Type C-9 und C-10 weisen bei gleicher Herstellprozedur fast gleiche Stromdichtewerte auf, unterscheiden sich aber in Widerständen und Kapazitäten. Auch hier kann in Abbildung 5.19 wie bei den vorangegangenen Proben ein Impedanzverhalten beobachtet werden indem die Kapazitäten mit erhöhter Presszeit für die Diffusion abnehmen, und somit die Impedanz erhöhen. Betrachtet man die Widerstände kann keine klare Verteilung erkannt werden. Offensichtlich bleibt nur der Membranwiderstand in einem niedrigen Niveau gleich, während die anderen Widerstände in einem kleinen Bereich schwanken. Eine deutliche Änderung der Widerstände und Kapazitäten ist, wie in der Strom-Spannungs-Kennlinie, nicht zu erkennen.

Zeit [Minuten]	MEA	Temperatur [°C]	OCV [mV]
5	JST Type C-6	210	961
10	JST Type C-11	210	979

**Tabelle 5.5:** Presszeitübersicht bei 210 °C



**Abbildung 5.20:** Presszeitvergleich bei 210 °C



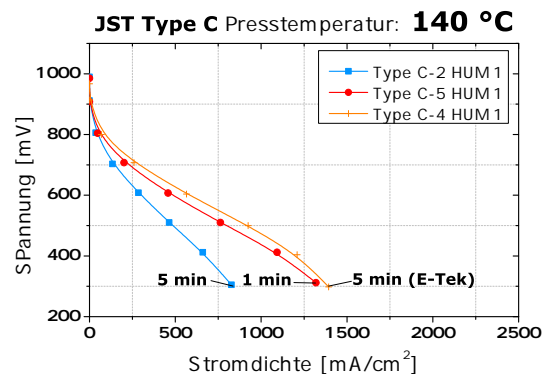
**Abbildung 5.21:** Resistive Widerstände und Kapazitäten bei einer Presstemperatur von 210 °C im Vergleich

Die MEAs welche auf dem Teststand mit dem defekten Wasserstoff-MFC getestet wurden, weisen eine erhöhte Stromdichte bei länger gepressten Proben auf, wie in Abbildung 5.20 zu sehen

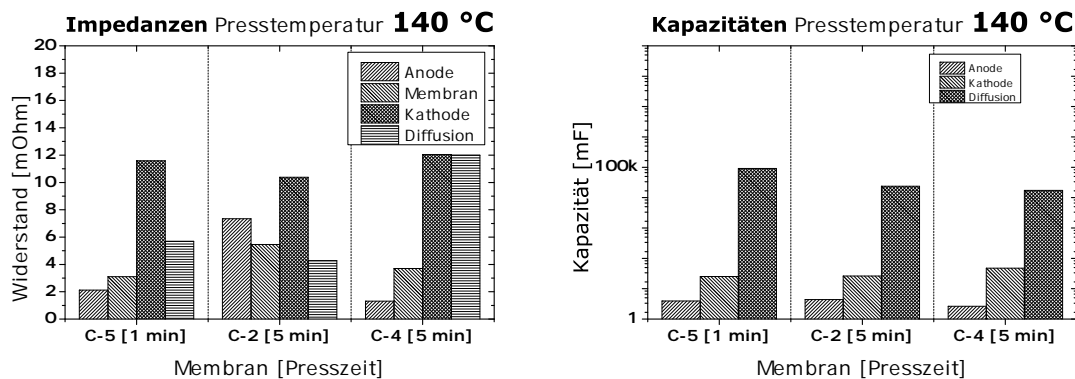
ist. Wie außerdem aus Abbildung 5.21 hervorgeht, ist der resistive Widerstand an der Kathode bei Proben mit einer längeren Presszeit höher und der Anodenwiderstand verringert. Dies zeigt somit ein, wie zuvor auch an den anderen Zellen beobachtet, typisches Verhalten. Die Kapazitäten sind bis auf die Anodenkapazität verringert und lassen somit auf erhöhte Impedanzen für die Diffusion und die Kathode schließen. Die steigende Kapazität bei längeren Presszeiten und der resistiv sinkende Widerstand lassen auf eine sehr gute Anodenkinetik schließen. Der Membranwiderstand profitiert offensichtlich auch von einer verlängerten Pressdauer bei einer Presstemperatur von 210 °C. Dies könnte mit einer geringeren Dicke der Membran nach einem zehn-minütigen Pressen bei einer Presstemperatur von 210 °C zusammenhängen.

Bei der allgemeinen Betrachtung der Pressdauer stellt sich heraus, dass die resistiven Widerstände mit längerer Pressdauer steigen, während die Kapazitäten der Constant Phase Elemente sinken und damit die Impedanz erhöhen. Die Constant Phase Elemente können dabei als Kondensatoren angenommen werden, da der Exponent der Impedanz Werte annimmt die mit 0,8 - 1,2 einem Kondensator entsprechen würden. Bei dominierenden resistiven Kathodenwiderständen bleiben die Membranwiderstände auch mit längerer Pressdauer unverändert in Bereichen von 2 mOhm bis 4 mOhm im Mittel. Eine Ausnahme bildet die Abnahme des Membranwiderstands bei 210 °C Presstemperatur und 10 min Presszeit. Ausschlaggebende Veränderungen der Widerstände sind weiterhin nur in Einzelfällen bei der Anodenimpedanz (JST Type C-2) und der Diffusionsimpedanz (JST Type C-4) zu beobachten. Außerdem geht aus den Versuchen mit dem hier verwendeten Probenumfang hervor, dass bevorzugt kürzere Presszeiten zu verwenden sind, da die Stromdichten in der Regel höher sind und die Impedanzmessungen auf eine bessere Diffusion und Kinetik hindeuten. Die Messungen haben ergeben, dass eine Presszeit von 1 min eine gesteigerte Leistungsfähigkeit einbringt. Da es sich dabei nur um eine Zelle mit einer Presstemperatur von 1 min handelte, müssen weitere Messungen mit MEAs gleichen Typs vorgenommen werden um diese Vermutung zu bestätigen. Außerdem sollten weitere Untersuchungen mit mehr Proben und einen größeren Pressdauerbereich bis 15 min folgen um diese Annahme zu stützen. Mit den vorliegenden Ergebnissen kann eine Pressdauer in einem Bereich von 1 min bis 5 min empfohlen werden. Die Betrachtung der unbelasteten Zellspannung (OCV) lässt nur ungenügende Schlüsse auf die Verteilung der Leistungsfähigkeit hinsichtlich der Pressdauer zu. Es muss auch festgestellt werden, dass eine unterschiedliche Pressdauer einen weitaus geringeren Einfluss auf die Leistungsdichte der Zellen hat als die Befeuchtung, welche den Betrieb nachhaltig und signifikant beeinflussen kann. Die Presstemperatur und -zeit sollte daher vor der Herstellung der MEA wohl durchdacht sein.

### Einfluss der Gasdiffusionsschicht



**Abbildung 5.22:** Presszeitvergleich bei 140 °C mit Einfluss der Gasdiffusionsschicht



**Abbildung 5.23:** Resistive Widerstände und Kapazitäten bei einer Presstemperatur von 140 °C der MEAs im Vergleich, mit Einfluss der Gasdiffusionsschicht

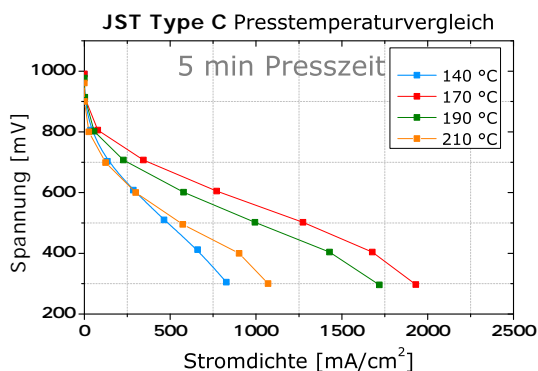
Die MEA JST Type C-4 ist mit der Gasdiffusionsschicht E-Tek verpresst und weist somit einen deutlich höheren Diffusionswiderstand auf, außerdem liegt der Kathodenwiderstand auf einem hohen Niveau, doch der Anodenwiderstand nimmt sehr geringe Werte an. Der Membranwiderstand liegt in einem ähnlichen Bereich wie der Widerstand der Vergleichsmembranen, die MEA JST Type C-2 zeigt wie im vorangegangenen Diagramm 5.23 einen außergewöhnlich hohen Membranwiderstand. Auch an den Kapazitäten ist zu erkennen, dass die Diffusionsimpedanz bei der mit E-Tek verpressten MEA eine deutlich Rolle spielt. Dies kann offensichtlich mit der Gasdiffusionsschicht zusammenhängen, da sich der Aufbau von der SGL BC 25 aufgrund der Gewebestruktur unterscheidet. Es muss festgestellt werden, dass die MEA JST Type C-4 die Diffusion der Reaktionsgase in die Reaktionsfläche nicht begünstigt und höhere Widerstände und Impedanzen erzeugt. Dies kann auch mit der Delamination der E-Tek Gasdiffusionsschicht nach längerer Lagerung zusammenhängen.

Die erhöhte Leistung bei einer längeren Pressdauer steht hier im Gegensatz zu den zuvor getroffenen Annahmen, dass eine Presszeit von 1 min eine optimale Verpressung begünstigt. Dennoch

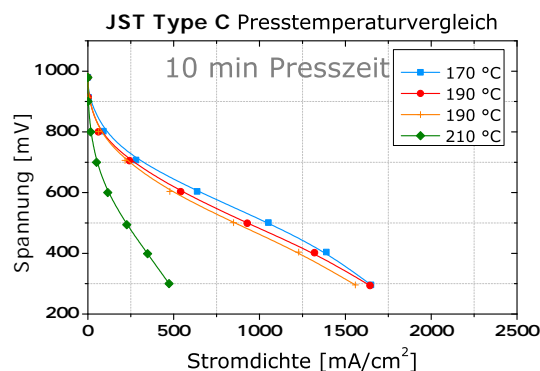


kann geschlossen werden, dass die Bereichsempfehlung für die Pressdauer von 1 min bis 5 min aufrecht erhalten werden kann.

### 5.2.2 Presstemperatur



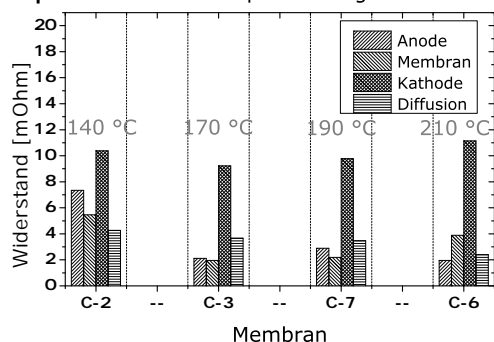
**Abbildung 5.24:** Strom-Spannungs-Kennlinie MEAs unterschiedlicher Presstemperatur bei 5 min Presszeit



**Abbildung 5.25:** Strom-Spannungs-Kennlinie MEAs unterschiedlicher Presstemperatur bei 10 min Presszeit

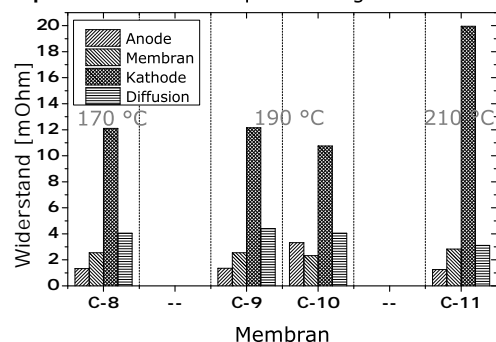
Den Einfluß der Presstemperatur auf die Strom-Spannungs-Kennlinien zeigen Abbildungen 5.24 und 5.25. Um die Vergleichbarkeit im Presstemperaturvergleich zu gewährleisten, sind hier nur MEAs angegeben, welche sich in der Presstemperatur unterscheiden sonst aber gleiche oder ähnliche Herstellparameter aufweisen. Die Messwerte beziehen sich allesamt auf die Befeuchtungsstufe HUM 1 bei einer Zelltemperatur von 85 °C. Hier wird deutlich, dass die Stromdichte in einem weiten Bereich schwankt. Dabei werden Werte von  $0,47 \text{ A/cm}^2$  bis hin zu  $1,93 \text{ A/cm}^2$  erreicht. Die Relevanz des niedrigsten Wertes wird relativiert, da dieser mit einem fehlerhaften Wasserstoff-MFC getestet wurde. Die schlechtesten Leistungen wurden bei niedrigen Temperaturen von 140 °C erreicht und lassen auf eine schlechte Verbindung von Elektrode und Membran sowie Gasdiffusionsschicht schließen. Vermutlich konnte die reaktiven Schichten nicht ausreichend verpresst werden, was wiederum zu einer schlechten Voraussetzung zum Aufbau einer Doppelschicht und zu einer schlechten Transportkinetik führt. Die MEAs welche mit einer Presstemperatur von 190 °C hergestellt wurden, weisen eine geringe Streuung auf und befinden sich in einem hohen Stromdichtebereich von  $1,56 \text{ A/cm}^2$  und  $1,72 \text{ A/cm}^2$ . Die höchsten Leistungsdichten bei einer Zellspannung von 300 mV weisen die Membranen auf, welche bei 170 °C verpresst worden sind. Sie erreichen Stromdichten von  $1,65 \text{ A/cm}^2$  und  $1,93 \text{ A/cm}^2$  und streuen damit in einem relativ kleinen Bereich. Auffallend ist die Streuung der Kurven bei einer Presszeit von 5 min und die relativ dazu geringe Streuung bei einer Presszeit von 10 min. Mit Rückblick auf das vorangegangene Kapitel kann vermutet werden, dass eine längere Pressdauer genauer definierte MEAs liefert, das heißt die Leistungsfähigkeit eine nur kleine Streuung besitzt. Die optimale Presstemperatur kann ausgehend von der Strom-Spannungs-Kennlinie mit 170 °C angenommen werden. Presstemperaturen von 190 °C erreichen ähnlich gute Leistungen. Im Folgenden wird der Einfluss der Presstemperatur auf die Impedanzen der Brennstoffzelle untersucht.

Impedanzen Presstemperaturvergleich 5 min



**Abbildung 5.26:** Resistive Widerstände der einzelnen MEAs mit unterschiedlichen Presstemperaturen bei einer Presszeit von 5 min

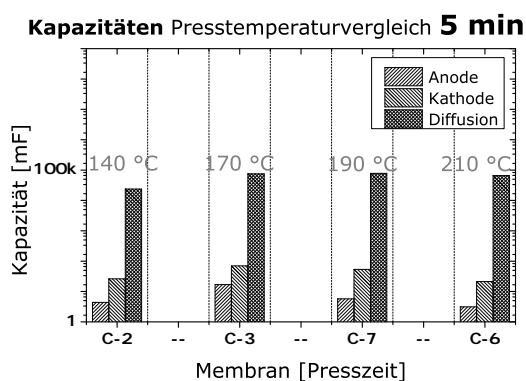
Impedanzen Presstemperaturvergleich 10 min



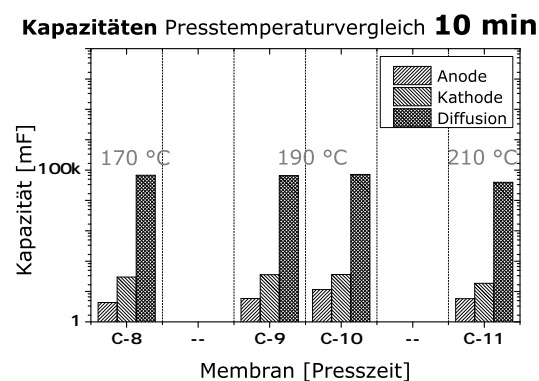
**Abbildung 5.27:** Resistive Widerstände der einzelnen MEAs mit unterschiedlichen Presstemperaturen bei einer Presszeit von 10 min

Eine relativ homogene Verteilung der resistiven Kathodenwiderstände ist in den Abbildungen 5.26 und 5.27 zu erkennen. Die Werte schwanken von 9,2 mOhm bis hin zu 19,96 mOhm und stellen damit den größten resistiven Widerstand neben den Diffusions- bzw. Anodenwiderständen und dem Membranwiderstand dar. Bei einer Presstemperatur von 140 °C ist ein hoher Anodenwiderstand erkennbar. Des Weiteren ist bei dieser MEA ein außergewöhnlich hoher Membranwiderstand zu erkennen. Diese Ergebnisse bestätigen die nicht ausreichende Verbindung der Membran mit den Elektroden und dem Gasdiffusionsmedium und erschweren damit die Diffusion der chemischen Reaktionspartner zusätzlich zum erhöhten Durchtrittswiderstand. Die Membranwiderstände sind bei Presstemperaturen von 170 °C und 190 °C am geringsten und steigen geringfügig an bei Temperaturen von 210 °C. Die Durchtrittswiderstände an der Anode sind in allen Fällen gering, verglichen mit den Kathodenwiderständen. Betrachtet man die Impedanzen allgemein kann davon ausgegangen werden, dass eine Presstemperatur zwischen 170 °C und 190 °C optimal ist und eine Verpressung bei 140 °C nicht ausreichend. Die Ergebnisse der Widerstände bei zehn-minütiger Presszeit lassen eine Tendenz hin zu einer Presstemperatur von 170 °C erkennen. Um die Leistung der Zelle zu verbessern sollten die Kathodendurchtrittsmechanismen verbessert werden, indem z.B. an der Kathode zusätzliches Katalysatormaterial aufgetragen wird. Diese Maßnahmen werden in einem späteren Kapitel näher untersucht.

Die Abbildungen 5.28 und 5.29 zeigen die Kapazitäten der MEAs bei unterschiedlichen Presstemperaturen. Da erhöhte Kapazitäten eine geringere Impedanz bedeuten, sind hier hohe Werte als bessere Ergebnisse zu betrachten. Damit ergibt sich die höchste Impedanz an der Anode und der Kathode mit vergleichsweise niedrigen Kapazitäten verglichen mit der Diffusion. Das lässt auf einen schlechteren Aufbau einer Doppelschicht an der Anode und Kathode schließen, während der Massentransport in der Zelle vergleichsweise gut ausgeprägt ist. Es ist zu erkennen, dass sowohl bei der Pressdauer von 5 min und 10 min die Kapazität bei einer Presstemperatur von 170 °C am höchsten ist. Für die Diffusion werden bei 170 °C Werte von 77880 mF erreicht, während die MEA mit einer Presstemperatur von 210 °C (JST Type C-11) nur einen Wert 39590



**Abbildung 5.28:** Kapazitäten der einzelnen MEAs mit unterschiedlichen Presstemperaturen bei einer Presszeit von 5 min



**Abbildung 5.29:** Kapazitäten der einzelnen MEAs mit unterschiedlichen Presstemperaturen bei einer Presszeit von 10 min

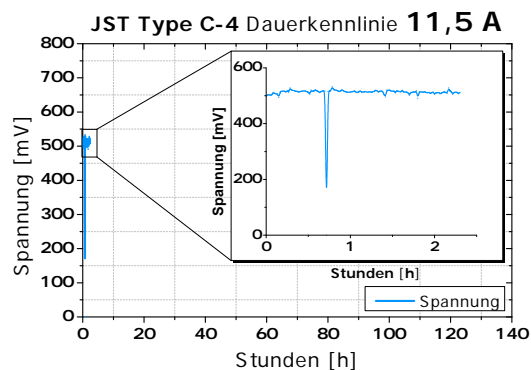
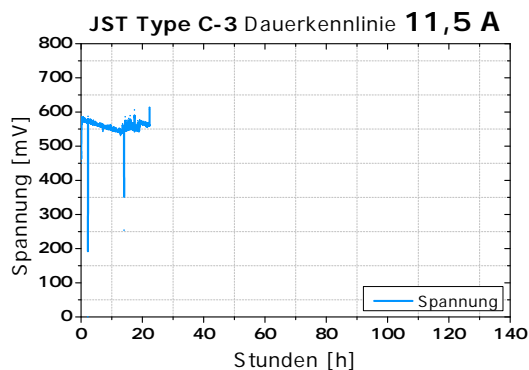
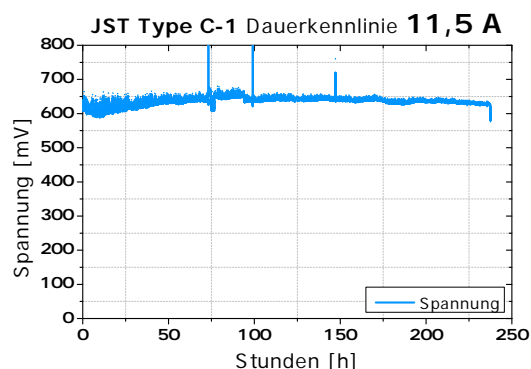
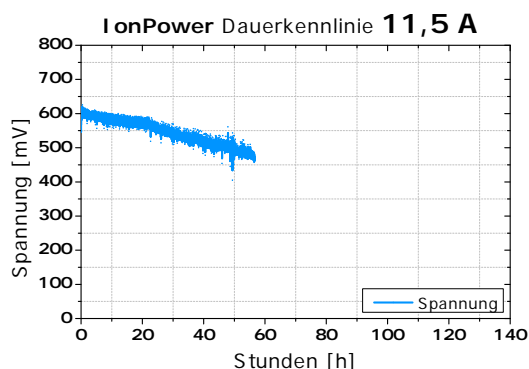
mF erreicht. Auch allgemein betrachtet sinken die Kapazitäten bei MEAs mit einer Presstemperatur von 210 °C, sowie 140 °C. Es ist mit diesen Ergebnissen auch davon auszugehen, dass Presstemperaturen von 170 °C bzw. 190 °C deutlich bessere Leistungen erzielen als MEAs mit höheren bzw. niedrigeren Presstemperaturen.

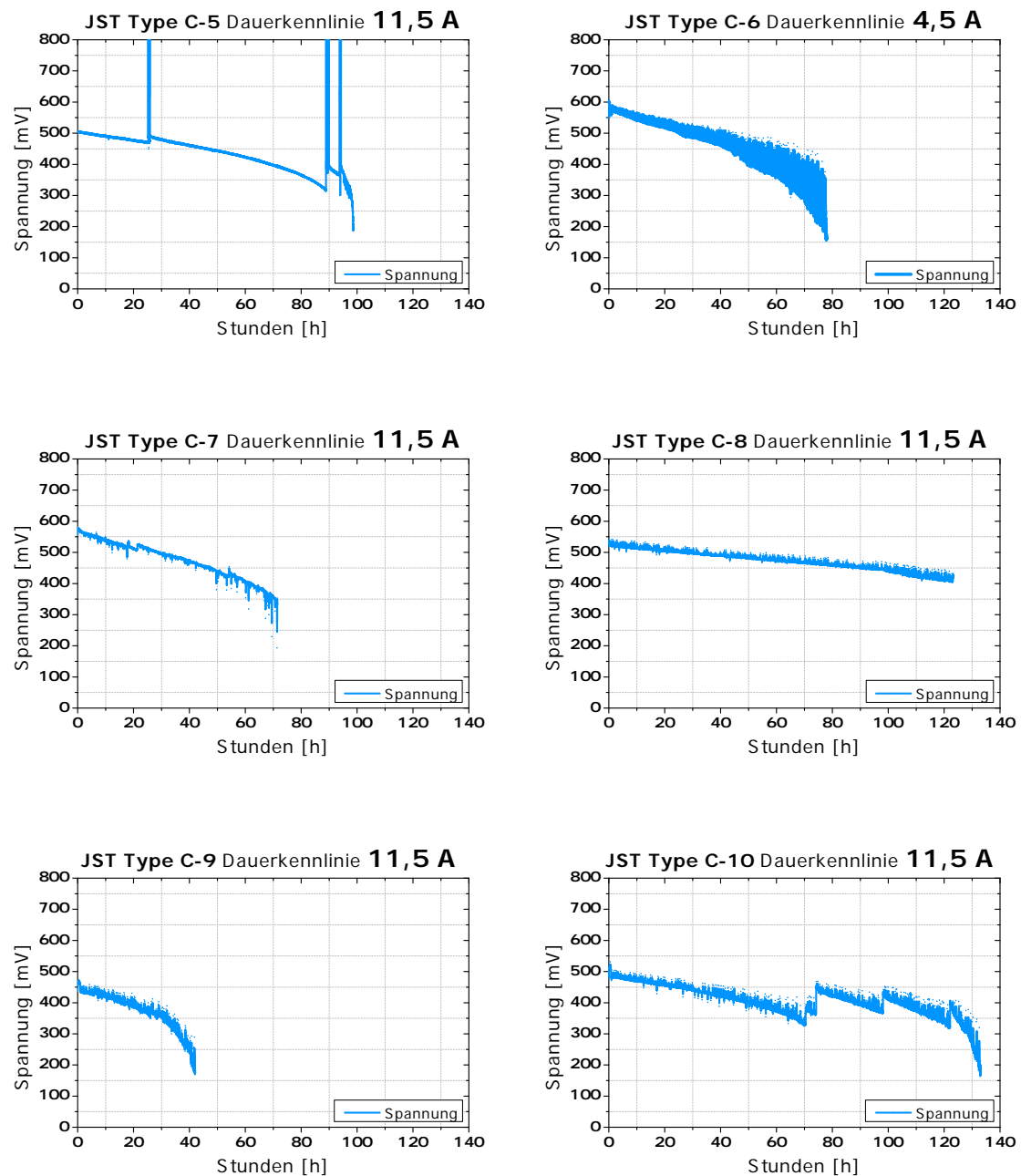
Ausgehend von diesen Ergebnissen kann nun auf den Einfluss der Presstemperatur geschlossen werden. Die Leistungen nehmen mit erhöhter Presstemperatur<sup>3</sup> zu, die Membranwiderstände verringern sich. Dabei ist auffällig, dass MEAs, welche bei Temperaturen von 140 °C gepresst worden sind, hohe Fehlerraten bei der Simulation der Membranwiderstände aufweisen. Insbesondere der geringe Membranwiderstand bei den MEAs, welche bei Temperaturen von 170 °C gepresst worden sind, lassen darauf schließen, dass eine Temperatur von 170 °C die besten Ergebnisse erzielt. Mit steigender Temperatur bis auf 210 °C erhöht sich der Membranwiderstand bis auf fast doppelt so hohe Werte, vergleicht man beispielsweise den Widerstand von 2,237 mΩ bei der Membran JST Type C-3 mit dem Widerstand von 4,178 mΩ bei der JST Type C-6. Hier kann ein Vergleich vorgenommen werden, da die Impedanzmessung bei einer erreichten Stromdichte von 0,5 A/cm<sup>2</sup> die richtigen Impedanzwerte liefert. Die Leistungsdichten sind vor allem im Temperaturbereich von 170 °C bis 190 °C am höchsten. Hier sind Leistungsdichten von mehr als 1 A/cm<sup>2</sup> bei einer Spannung von 500 mV zu beobachten, mit Ausnahme der JST Type C-10. Diese erreicht die selbe Stromdichte bei einer belasteten Zellspannung von 450 mV, verglichen mit den Presstemperaturen von 140 °C und 210 °C ist dies immer noch ein deutlich höherer Wert.

<sup>3</sup>Die Leistung der MEAs mit einer Presstemperatur von 210 °C können nicht zum Vergleich herangezogen werden, da ein defekter MFC am Teststand die Ergebnisse verfälschte.

### 5.3 Elektrodendegradation im Dauerbetrieb

Mit den in Tabelle 4.3 angegebenen Katalysatorzusammensetzungen soll nun der Einfluss des Katalysators auf die Zelleistung bestimmt werden und die Elektrodendegradation im Dauertest untersucht werden. Aufgrund der sehr ähnlichen Zusammensetzung dieser MEAs kann ein direkter Vergleich zwischen der MEA JST Type C-1 mit einer Beladung von  $1,0 \text{ mg/cm}^2$  und  $1,2 \text{ mg/cm}^2$  und der JST Type C-3 erfolgen. Die Elektroden auf der Ionomermembran JST Type C-1 weist eine doppelt so hohe Beladung an reaktiver Schicht auf den Elektroden auf. Im Laufe der Tests stellte sich heraus, dass vor allem im Dauerbetrieb eine schnelle Degradation der Elektroden stattfindet und ein vergleichsweise hoher Spannungsabfall bei galvanostatischen Dauermessungen zu beobachten war. Ein Vergleich bietet sich daher auch mit der kommerziell hergestellten MEA der Firma Ion Power vom Typ NR212 an, da hier die Elektroden optimal aufgebaut sein sollten. Im Folgenden wird daher auf die Elektrodendegradation im Dauerbetrieb eingegangen und anschließend ein Leistungsvergleich zwischen MEAs mit einer Beladung von  $0,5 \text{ mg Platin/cm}^2$  beziehungsweise  $1 \text{ mg Platin/cm}^2$  als Katalysatormaterial an Anode und Kathode vorgenommen. Beide Elektroden haben einen Anteil von 30 % Nafion in der Katalysatorzusammensetzung. Diese Messungen wurden bei einer Zelltemperatur von  $85^\circ\text{C}$  und der Befeuchtungsstufe HUM 1 aufgenommen.





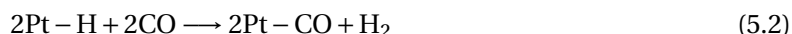
**Abbildung 5.30:** Dauerkennlinien der Brennstoffzellen bei 11,5 A galvanostatischem Betrieb und HUM 1-Betriebszustand

Die in Abbildung 5.30 aufgezeigten Diagramme lassen erkennen, dass die Leistung der Membranen mit fortschreitender Zeit nachlässt. Bei galvanostatischem Betrieb von 11,5 A sinkt die Zellspannung bei fast allen MEAs ab und bricht schlussendlich komplett ein. Die Messungen waren beendet wenn die Sicherheitsparameter welche in Tabelle 4.5 aufgeführt sind unter- bzw. überschritten worden sind. Dabei ist die Messung bei den meisten Zellen durch Unterschreiten der minimalen Zellspannung beendet worden, d.h. die Spannung von 150 mV wurde unterschritten. Zusätzlich wurden Messungen manuell beendet. Zu beachten ist hierbei auch, dass

die Dauermessungen im Anschluß an die Befeuchtungsmessungen durchgeführt worden sind und damit schon zuvor zyklisch hohe Leistungen von der Brennstoffzelle abverlangt worden sind. Im speziellen Fall der, mit dem Gasdiffusionsmedium E-Tek verpressten, JST Type C-4 war eine Delamination der Elektroden vor und nach der Messung erkennbar und hatte, wie zuvor schon ermittelt, auch Auswirkungen auf die Dauerhaltbarkeit der Elektroden. Hier wurden, wie im Diagramm zu erkennen, Spannungseinbrüche aufgezeichnet die letztlich zu einer verfrühten Abschaltung führten. Dabei kann es sich aber auch um ein generelles Problem an diesem Teststand handeln, da auch bei anderen Messungen ein derartiger Einbruch zu beobachten war. Im ersten Überblick ist eine erhebliche Elektrodendegradation über der Zeit bei fast allen MEAs erkennbar. Dies basiert auf den vergleichsweise kurzen Dauerlaufzeiten und der Verringerung der Zellspannung über der Zeit.

Ein wichtiger Aspekt ist bei den Membranen C-3, C-7 und vor allem bei der Membran C-10 aus zu machen. Nach einer Änderung der Last an der Brennstoffzelle, zum Teil durch Impedanzspektroskopie und Aufnahme einer Strom-Spannungs-Kennlinie, erholt sich die Spannung um dann wieder mit einer höheren Geschwindigkeit abzufallen. So erholt sich die Spannung bei der JST Type C-10 nach 70-stündiger Belastung bis auf 10 % des Anfangswerts der Spannung von 490 mV auf 450 mV. Diese Reversibilität ist noch 2 weitere Male zu beobachten, auch wenn hier die Erholung nicht in diesem Maße ausfällt wie zuvor. Nach einer Betriebszeit von 125 h sinkt die Zellspannung rapide ab und fällt unter 150 mV.

Diese Mechanismen können auf eine CO-Vergiftung der Elektroden und der anschließenden Erholungswirkung der unterschiedlichen Belastung bei Aufnahme der Kennlinien zurückgeführt werden. Die folgenden chemischen Umwandlung findet an den Elektroden bei einer CO-Vergiftung statt.



Diese Reaktionen behindern die eigentliche Katalysatorwirkung von Platin, beschrieben in der Gleichung

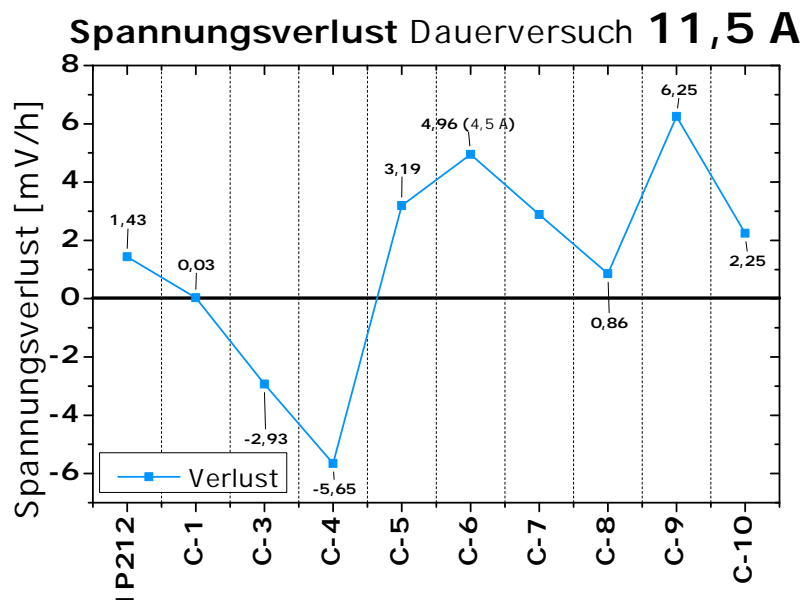


Die genaue Erklärung der Wirkungsweise einer CO-Vergiftung wird in Kapitel 5.3.1 näher erläutert. Dabei ist dies nur eine mögliche Erklärung für die Degradation der Elektroden im Dauerversuch. Eine weitere Möglichkeit der Regeneration und anschließenden Erholung kann durch Verschiebung des Gleichgewichtszustands der Zelle aufgrund der Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinie und Elektrochemischer Impedanzmessung ausgemacht werden. Durch die Änderung der Befeuchtung im Laufe der Charakterisierungsmessungen stellte sich vermutlich ein neues

Gleichgewicht in der Zelle ein, welches über dem zuvor gemessenen Niveau liegt.

Dieser Mechanismus ist bei den anderen Zellen nicht so ausgeprägt, bzw. gar nicht erkennbar. Auffällig ist bei Betrachtung der Dauerlinien auch, dass die leistungsstarke JST Type C-3 Membran keine ausgeprägte Dauerhaltbarkeit aufweist, aber eine Spannungserholung nach 10-stündigem Betrieb aufweist um dann spontan auf unter 150 mV abzufallen. Dies kann auf die Wirkungsweise des Teststands zurückgeführt werden, welcher wie zuvor beschrieben, Spannungseinbrüche produziert, welche zum Abbruch der Messung führen. An der Dauerlinie der JST Type C-6 fällt ein ausgeprägtes Spannungsband auf, welches möglicherweise auf den defekten MFC an diesem Teststand zurückzuführen ist, der periodisch den Massenstrom in einem weiten Durchflussbereich ändert und so die Spannung beeinflusst. Zusätzlich konnte bei dieser Zelle nur eine galvanostatische Messung bei 4,5 A vorgenommen werden. Es ist anzunehmen, dass der Durchfluß teilweise nicht ausreichend groß genug für die Belastung mit 4,5 A war. Dennoch ist auch hier die Degradationskurve zu erkennen. Nimmt man an, dass der MFC von Anfang an den korrekten Durchfluß geliefert hätte, würde man bei der gleichen Degradationscharakteristik im unteren Bereich des Spannungsbandes und der Übertragung auf die obere Begrenzung des Bandes auf eine ungefähr 30-stündige längere Laufzeit kommen und so die Gesamtlaufzeit um ca. 37 % verlängern.

### 5.3.1 Spannungsverlust pro Stunde



**Abbildung 5.31:** Spannungsverlust der Brennstoffzellen im Dauerversuch

Ein weiteres Vergleichsmerkmal ist der Spannungsverlust pro Stunde. Das Diagramm 5.31 illustriert anschaulich die Degradation als Spannungsverlust, verzichtet dabei aber auf die Angabe der Gesamtlaufzeit des Dauerversuchs. Der maximale Spannungsverlust tritt bei der Membran

JST Type C-9 mit 6,25 mV/h auf und hat damit eine stärker ausgeprägte Degradationsneigung, verglichen mit der gleichzeitig und mit gleichen Parametern hergestellten JST Type C-10. Diese MEA weist einen Spannungsverlust von 2,25 mV/h auf.

Spannungszuwächse im Laufe der Zeit sind bei zwei MEAs zu beobachten, wobei diese eine sehr kurze Dauerlaufzeit aufweisen. Mit 2 h bzw. 22 h sind die Ergebnisse kaum vergleichbar mit den anderen Brennstoffzellen. Die JST Type C-1 weist einen minimalen Spannungsverlust über eine Zeit von 237 h auf, obwohl diese in den ersten 100 h sogar einen Spannungszuwachs verzeichnete. Hier kann auf eine stabilere Elektrodenzusammensetzung geschlossen werden, aufgrund einer deutlich höher konzentrierten reaktiven Schicht aus Platin und Nafion von 1 mg Platin / cm<sup>2</sup>. Ein denkbarer Abbau von Katalysatormaterial bei den vorangegangenen Tests konnte hier durch Mehrauftrag ausgeglichen werden. Der direkte Vergleich mit der identisch hergestellten JST Type C-3 zeigt einen Spannungszuwachs über der Zeit, auch wenn die Vergleichbarkeit in der Dauerhaltbarkeit durch mangelnde Daten der JST Type C-3 erschwert wird. Denkbar ist auch dass bei der Beschichtung an der Trockensprühanlage optimale Bedingungen geherrscht haben und der Auftrag des Katalysators ohne Probleme erfolgt ist. Blickt man zurück auf Tabelle 4.2 und die zuvor erläuterten Zusammenhänge bei Presstemperatur und Presszeit kann auch davon ausgegangen werden, dass hier die optimalen Herstellungsparameter gewählt worden sind.

Im Vergleich mit der kommerziellen Membran von Ion Power zeigen die JSR-Membranen einen ähnlichen Degradationscharakter. Auch die kommerzielle Ion Power NR212 weist einen relativ hohen Spannungsverlust auf und bleibt mit Blick auf die Zeit im Dauertest nicht langlebig genug. Ausgehend von diesen Vermutungen ist die Elektrodendegradation der MEAs die denkbarste leistungsmindernde Erscheinung, dies soll im nächsten Kapitel herausgearbeitet werden in dem Impedanzmessungen der Dauertests herangezogen werden. Außerdem ist auch denkbar, dass Multimäandergasverteilerplatten mit einem deutlich geringeren Druckverlust und verbesserter Zuleitung von Wasserstoff und Sauerstoff deutliche Vorteile bietet [18]. Die im Folgenden erläuterte CO-Vergiftung wird punktuell vermieden und der Druckverlust über der Zelle wird verringert und steigert aufgrund der Druckabhängigkeit der Brennstoffzelle die Leistung, durch bessere Gasverteilung über der vollständigen aktiven Fläche. Wie bereits erwähnt wird unter Umständen der aktive Elektrodenbereich der Kathode, damit ist der Katalysator Platin gemeint, im Einlass übermäßig mit CO vergiftet. Kohlenmonoxid lagert sich an das Platin an und führt zu einer Verschlechterung der Reaktionskinetik [18]. Dabei lagert sich Kohlenmonoxid anfangs verstärkt an die aktivsten Zentren der Beschichtung an und danach an die Zentren mit höherer Aktivierungsenergie. Es kommt zu einem exponentiellen Abfall der Aktivität des Platin. Vor allem geringe Mengen des Katalysatorgifts CO wie sie in technischem Wasserstoff vorkommen führen zu einer Vergiftung und setzen die Aktivierungsenergie herauf [25]. Dabei wird laut neueren Betrachtungen eine Vergiftung mit CO schon bei 10 ppm CO im Brenngas beobachtet und kann sich durch Diffusionsvorgänge zur Kathode weiter arbeiten. Dabei ist die Anfälligkeit für die CO-Vergiftung bei niedrigen Stromdichten gering und erhöht sich bei steigender Stromdichte. Ein Katalysator aus Platin und Ruthenium senkt die Anfälligkeit [21]. Betrachtet man ausgehend von diesen Erkenntnissen die Dauerkurven ein weiteres Mal, lassen sich auch dort ein exponentieller Abfall der

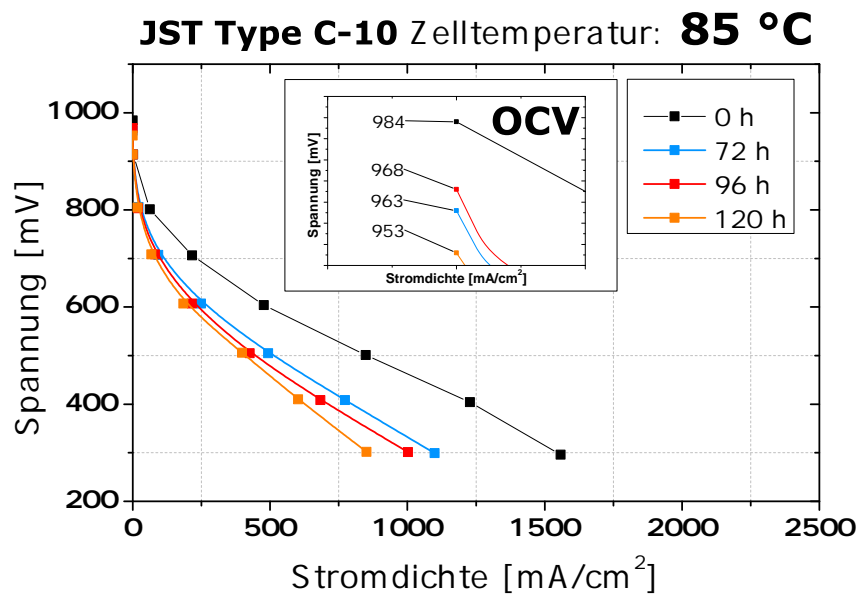


Spannung beobachten. Die MEAs JST Type C-5, C-9 und C-10 weisen dieses Verhalten auf, welches in den jeweiligen Dauerkurven abzulesen ist. Davon werden die MEAs C-5 und C-10 weiter untersucht. Da CO-Vergiftungen reversibel sind, kann auch anhand der Dauerlinien von einer Reversibilität ausgegangen werden, welche aber nicht explizit getestet wurde.

### 5.3.2 Impedanzen im Dauertest

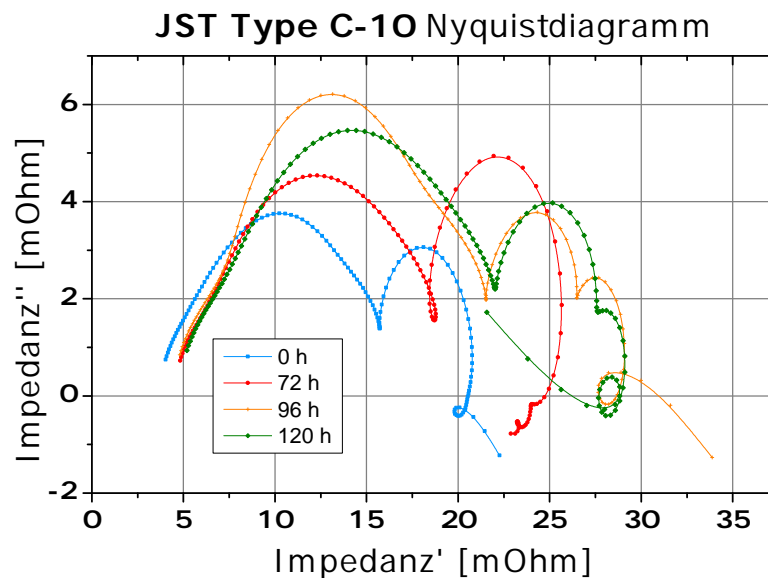
Um die Ursache für die Degradation der Elektroden einzugrenzen, werden in diesem Kapitel die Impedanzen während der Dauerversuche untersucht. Die Ergebnisse und die verwendeten Daten stammen aus der Simulation mit der Software Thales. Diese können aber auch in den Bode-Diagrammen im Anhang nachgelesen werden. Die Nyquist Diagramme wurden direkt aus den Messdaten der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie erstellt. Zur Auswertung wurden drei Zellen ausgewählt, dabei handelt es sich um die JST Type C-10, JST Type C-1 und JST Type C-5, deren Zusammensetzung in Tabelle 4.3 nachgelesen werden kann. Während die JST Type C-10 eine leicht erhöhte Katalysatorbeladung an der Kathode aufweist, ist die MEA mit der JST Type C-5 Membran mit einer leicht erhöhten Katalysatorbeladung an der Anode ausgestattet. Diese Beladungen sollten aber keinen nennenswerten Unterschied in der Leistungsfähigkeit von Anode oder Kathode liefern. Die JST Type C-1 weist eine an Kathode und Anode deutlich erhöhte Katalysatorbeladung auf. Alle drei MEAs enthalten Nafion®-Pulver in ihren Elektroden. Zuerst werden die Leistungsdaten der MEAs verglichen und anschließend werden die Impedanzen in Nyquistdiagrammen erläutert um im Anschluss auf die einzelnen Widerstände genauer einzugehen. Am Ende dieses Kapitels wird ein direkter Vergleich der Membranen JST Type C-1 und C-3 durchgeführt, der auf den identischen, bis auf die Beladung der reaktiven Schicht mit Platin, Herstellparametern basiert.

Die JST Type C-10 wurde bei 190 °C und 10 min gepresst und ist damit in einem, wie in Kapitel 5.2.2 ermittelt, optimalen Presstemperaturbereich hergestellt worden. Die Katalysatorbeladung beträgt 0,48 mg Platin /cm<sup>2</sup> an der Anode und 0,57 mg Platin /cm<sup>2</sup> an der Kathode. Die Dauerbeständigkeit liegt mit 133 h bei einem vergleichsweise hohem Niveau, wie aus dem vorherigen Kapitel hervorging. Zunächst ist die Leistungsabnahme über den Dauerversuch in Abbildung 5.32 erkennbar, die anfänglich maximale Stromdichte von 1,56 A/cm<sup>2</sup> verringert sich nach 120 h auf 0,85 A/cm<sup>2</sup> und liegt damit 46 % unter dem Startwert bei 0 h Dauerbelastung der Zelle. Mit einher geht der Abfall der OCV von 984 mV auf 953 mV nach 120 h Dauerbetrieb. Wie im Grundlagenkapitel erwähnt kann die OCV einen ersten Anhaltspunkt für die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle liefern. Hier ist festzustellen, dass die OCV einen um 4 % verringerten Wert aufweist. Ungewöhnlich ist der Anstieg der OCV nach 96 h auf ein vergleichsweise höheres Niveau, verglichen mit der OCV bei 72 h. Der Abfall der Leerlaufspannungen über die Zeit könnte mit einer steigenden Durchlässigkeit der Membran aufgrund der thermischen Belastungen zurückgeführt werden. Dadurch kommt es zu einer erhöhten Ruhepolarisation und dem Absinken der Leerlaufspannung aufgrund interner Ströme und dem Gasübertritt von Wasserstoff und Sauerstoff zwischen den Elektroden durch die gealterte Membran hindurch. Die Stromdichte liegt



**Abbildung 5.32:** Leerlaufspannung und Strom-Spannungs-Kennlinie nach 0 h, 72 h, 96 h und 120 h an der JST Type C-10

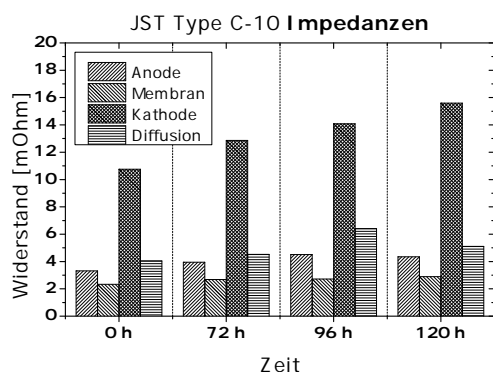
nach 96 h wie erwartet bei einem Wert der mit  $1,0 \text{ A/cm}^2$  unterhalb von  $1,1 \text{ A/cm}^2$  für die Stromdichte nach 72 h liegt.



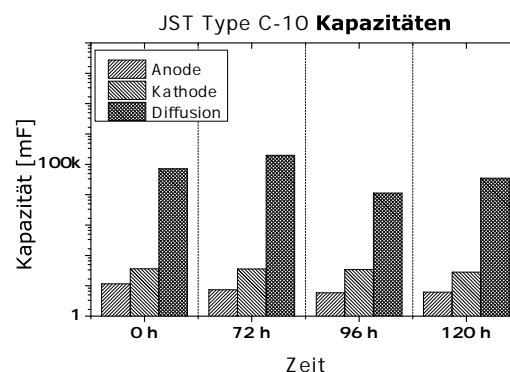
**Abbildung 5.33:** Nyquistdiagramm der JST Type C-10 von Dauerversuchen

Im Nyquistdiagramm in Abbildung 5.33 sind die Impedanzen des Dauertests aufgetragen. Sie zeigen in Richtung der imaginären Achse gestauchte Halbkreise. Es ist zu erkennen, dass sich die Gesamtimpedanzen im Laufe des Dauertests schrittweise erhöhen. Liegen sie anfangs noch im Bereich um 21 mOhm steigen sie nach einer Zeit von 120 h bzw. 96 h auf Werte von 27 mOhm.

Wie später noch aus der detaillierten Betrachtung der Widerstände hervorgeht ist der gleichbleibende Membranwiderstand ein Merkmal der Membran JST Type C-10 im Laufe des Dauertests. Da die direkt gemessenen Daten zur Auswertung herangezogen worden, kann nicht der gesamte hochfrequente Bereich im Nyquistdiagramm, aufgrund von Potentiostatic Loops der EIS-Anlage, dargestellt werden. Hier kam es zu Messabbrüchen bei hohen Frequenzen, aufgrund instabiler Messvoraussetzungen des pseudogalvanostatischen Betriebs. Im niederfrequenten Bereich sind Messfehler zu erkennen, welche die dargestellten Artefakte erklären. Der Diffusionswiderstand im niederfrequenten Bereich bleibt im Vergleich zum Durchtrittswiderstand an Anode und Kathode klein. Dieses Verhalten kann auch bei den folgenden Nyquistdiagrammen beobachtet werden. Dies deutet auf die Elektroden als Hauptwiderstandsquelle hin, offensichtlich ist die Degradation über der Zeit auf die Elektroden zurückzuführen. Da Anode und Kathode im Nyquistdiagramm nicht zu unterscheiden sind, werden die einzelnen Widerstände später aus den Simulationsrechnungen entnommen und ausgewertet. Auffällig sind die niederfrequenten Impedanzen der Messung bei 72 h Dauerbetrieb, welche größer sind als die hochfrequenten Impedanzen, und damit einen höheren Diffusionswiderstand signalisieren. Diese Abweichung kann womöglich auf Messfehler zurückgeführt werden. Die Änderungen der Widerstände über der Zeit sind im Schritt von 96 h auf 120 h nur auf die Elektrodendurchtrittswiderstände zurück zu führen. Auffällig ist im hochfrequenten Bereich die Ausbildung einer annähernd linear abfallenden Flanke.



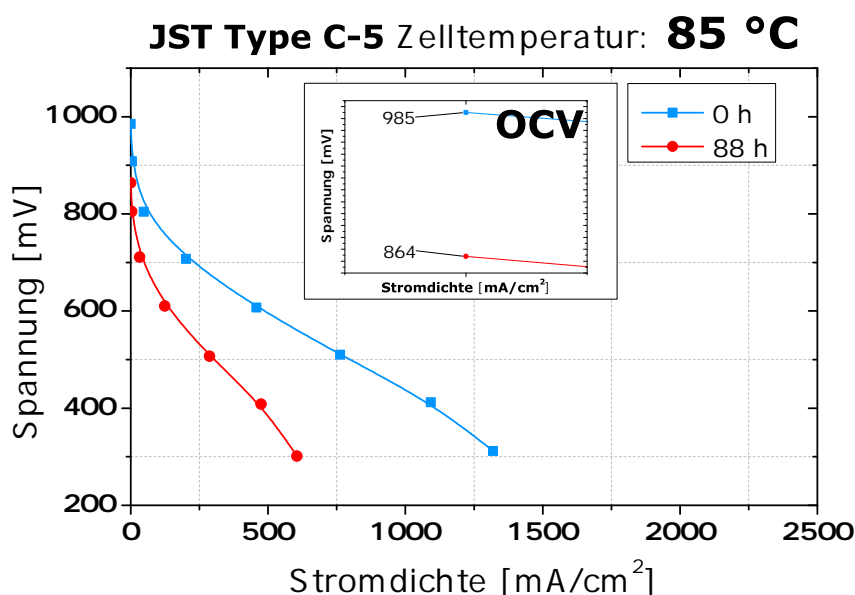
**Abbildung 5.34:** Widerstände der JST Type C-10 im Dauertest



**Abbildung 5.35:** Kapazitäten der JST Type C-10 im Dauertest

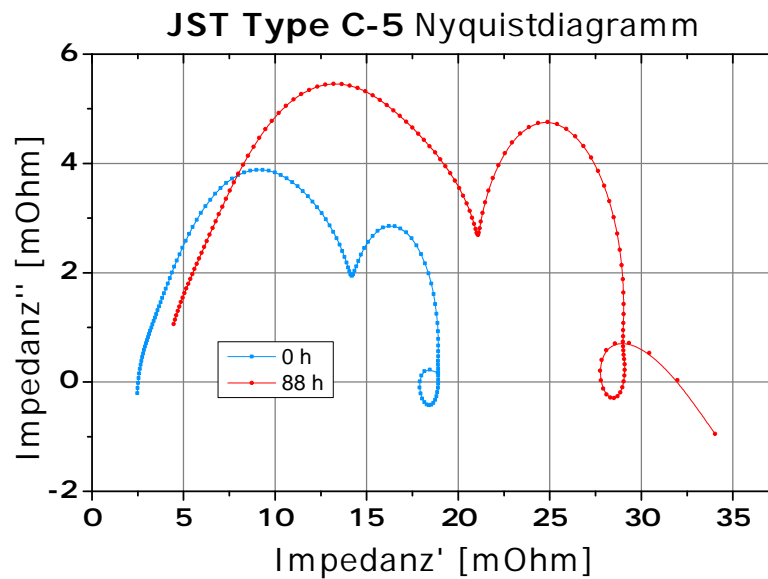
Um die Degradationsmechanismen zu verstehen sind in Abbildung 5.34 und 5.35 die kapazitiven Impedanzen und Widerstände aus der Simulation aufgetragen. Ein Anstieg des Membranwiderstand ist bei diesen Werten nicht festzustellen, er liegt bei Werten um 3 mOhm, und steht in diesem Zusammenhang für die Dauerhaltbarkeit der Membran und thermischen Stabilität nach Versuchen mit unterschiedlichen Befeuchtungen und erhöhten Zelltemperaturen bis 95 °C. Auffällig hingegen ist der sukzessive Anstieg des Kathodenwiderstands mit zunehmender Testdauer. Liegt der anfängliche Wert noch bei 10,75 mOhm steigt er nach einer Testdauer von 120 h auf einen Wert von 15,59 mOhm und damit um 55 % an. Dies kann im Zusammenhang mit der abnehmenden Stromdichte gesehen werden. Die Anoden- und Diffusionswiderstände steigen, verglichen mit dem Kathodenwiderstand, nur leicht an. Der Durchtrittswiderstand an der Kathode

spielt bei dieser MEA die zentrale Rolle für den Abfall der Zelleistung im Dauertest. Trotz der leicht erhöhten Katalysatorbeladung an der Kathode ist ein Anstieg des Kathodenwiderstands erkennbar, was auch an den Kapazitäten erkennbar ist. Diese sind für die Diffusionsvorgänge am höchsten und haben dadurch eine relativ geringe Impedanz zur Folge. Der Abfall der Kapazitäten an Anode und Kathode steht für eine Erhöhung der Impedanz an den Elektroden über die Zeit des Dauerversuchs. Zur Anmerkung soll erwähnt sein, dass die Impedanzmessungen immer bei gleicher Zellspannung durchgeführt worden sind wie aus dem Dauerschaubild der JST Type C-10 in Abbildung 5.30 hervorgeht. Die Degradation der Elektroden ist somit nicht voll in den Messdaten enthalten, auch wenn eine klare Tendenz der Zellspannung erkennbar ist.



**Abbildung 5.36:** Strom-Spannungs-Kennlinie nach 0 h und 88h der JST Type C-5

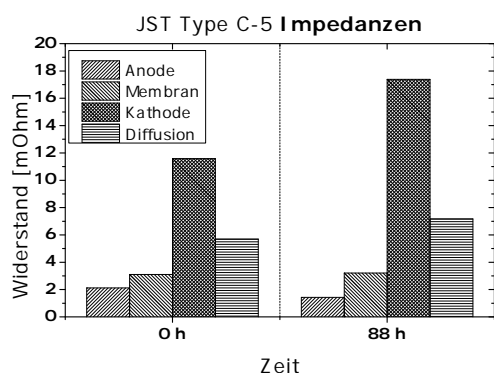
Die JST Type C-5 weist einen rapiden Spannungsabfall zum Ende des Dauertests auf und soll auch verglichen und ausgewertet werden. In diesem Fall ist die Beladung auf der Anodenseite geringfügig erhöht und beträgt  $0,56 \text{ mg Platin / cm}^2$  und  $0,5 \text{ mg Platin / cm}^2$  auf der Kathodenseite. Das Ionomer ist an beiden Elektroden gleich und wie bei der JST Type C-10 Nafion®. Die Brennstoffzelle erbrachte über 100 h eine Stromdichte von  $0,5 \text{ A/cm}^2$ . In Abbildung 5.36 ist zu erkennen, dass nach 88 h die Stromdichte bei 300 mV von  $1,3 \text{ A/cm}^2$  auf  $0,6 \text{ A/cm}^2$  während der Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinie abnahm und sich damit um 54 % verringerte. Gleichzeitig mit der Abnahme der maximalen Stromdichte verringerte sich auch die Leerlaufspannung von 985 mV auf 864 mV, was 13 % entspricht und verglichen mit der JST Type C-10 relativ und auch absolut gesehen deutlich höher ausfällt. Während nach 0 h Dauerversuch die Strom-Spannungs-Kennlinie einen typischen, weil moderat steigenden, ohmschen Spannungsabfall aufweist, ist dieser nach 88 h deutlich steiler. Mit Zunahme der Steigung der Kennlinie im Bereich der ohmschen Verluste verringert sich die Leistungsfähigkeit. Auch die Aktivierungs- und Diffusionsverluste nehmen eine steilere Steigung an und sind dadurch deutlich erhöht.



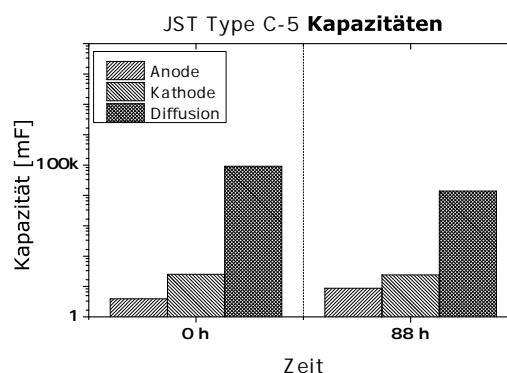
**Abbildung 5.37:** Nyquistdiagramm der JST Type C-5 von Dauerversuchen

In Abbildung 5.37 sind die Impedanzen der Dauermessungen nach 0 h und 88 h zum Vergleich in einem Nyquistdiagramm aufgetragen. Es zeigen sich, wie zuvor bei der Brennstoffzelle mit der MEA JST Type C-10, gestauchte Halbkreise. Eindeutig zu erkennen ist auch hier der ansteigende Gesamtwiderstand im Laufe des Dauertests. Er erhöht sich von 17 mOhm am Anfang des Dauertests auf 27 mOhm nach 88 h und liegt damit in einem ähnlichen Bereich wie der Gesamtwiderstand der MEA JST Type C-10. Da bei der Messung nach 88 h nicht über Frequenzen von 30 kHz gemessen werden konnte, kann nur durch die gedachte Verlängerung der hochfrequenten Anteile hin zur realen Achse angenommen werden, dass der Membranwiderstand sich leicht erhöht von 2,5 mOhm auf 3 mOhm. Eine Bestätigung wird durch die spätere Auswertung der simulierten Widerstände erbracht. Während bei der MEA JST Type C-10 vor allem die Durchtrittswiderstände an den Elektroden zum Ende des Dauertests ansteigen, kann bei diesem Testobjekt beobachtet werden, dass die Diffusions- und Durchtrittswiderstände sich gleichmäßig erhöhen. Die Elektrodenwiderstände bleiben dabei die dominierenden Widerstände, im niederfrequenten Bereich sind wieder Artefakte erkennbar. Sie verfälschen die Messung nur minimal, da im Nyquistdiagramm und dem Bodediagramm trotzdem abgelesen werden kann. Für die Simulation und damit die Auswertung der folgenden Ergebnisse, muss der Frequenzbereich eingeschränkt werden. Er darf diese hochfrequenten Messabweichungen nicht enthalten um Simulationsergebnisse mit geringen Fehlern zu erhalten.

Die zuvor gemachte Beobachtung der ansteigenden Aktivierungs- und Diffusionsverluste in der Strom-Spannungs-Kennlinie gehen einher mit den Ergebnissen der Simulation der Widerstände in der Zelle. Während der Membranwiderstand, wie in Abbildung 5.38 auch bei dieser Brennstoffzelle über die Zeit von 88h mit Werten von 3,1 mOhm bis 3,2 mOhm annähernd gleich bleibt, erhöht sich der Durchtrittswiderstand an der Kathode von 11,6 mOhm auf 17,39 mOhm. Das sind



**Abbildung 5.38:** Widerstände der JST Type C-5 im Dauertest



**Abbildung 5.39:** Kapazitäten der JST Type C-5 im Dauertest

34 % mehr als zu Beginn des Dauerversuchs und der höchste Wert für den Kathodenwiderstand bei den drei zu vergleichenden Dauerversuchssproben. Dies bestätigt die thermische Beständigkeit sowie die Dauerbeständigkeit der JSR-Membran bei verschärften Testbedingungen. Der Anodenwiderstand verringert sich im Laufe des Versuchs auf 1,4 mOhm und nimmt damit einen sehr niedrigen Wert an. Dies könnte mit der leicht erhöhten Katalysatorbeladung auf der Anodenseite zusammenhängen, obwohl die deutlich erhöhte Beladung der reaktiven Schicht der JST Type C-1 diesen Zusammenhang so nicht bestätigt. Die MEA JST Type C-5 zeigte vor allem zum Ende des Dauerversuchs einen rapiden Zellspannungsabfall, der mit der Erkenntnis aus der Verringerung des Anodendurchtrittswiderstands und des moderaten Anstiegs des Diffusionswiderstands auf eine Degradation der Kathode hindeutet. Wertet man die Kapazitäten der JST Type C-5 aus, ist auch hier die Verbesserung der Reaktionskinetik durch eine ansteigende Anodenkapazität in Abbildung 5.39 zu erkennen. Die Diffusionskapazität des CPE nimmt ab und lässt somit auf eine erhöhte Impedanz für die Diffusionsvorgänge schließen.

Das Nyquistdiagramm in Abbildung 5.40 enthält die Messergebnisse der Dauerversuche der MEA JST Type C-1. Sie lassen eine gleichmäßige Verteilung und einen geringen Anstieg der Widerstände nach 168 h erkennen. Einzig die Messung bei 235 h zeigt relativ zu den anderen Messungen deutlich erhöhte Werte bei Durchtrittswiderstand und Diffusionswiderständen. Auffällig ist auch, dass der Diffusionswiderstand bei 235 h sehr deutlich erhöht ist. Der Gesamtwiderstand liegt mit Werten zwischen 16 mOhm und abgelesenen 22 mOhm absolut unter denen der MEAs JST Type C-5 und C-10. Wie zuvor auch ermittelt, sind die Membranwiderstände bei allen Messungen ungefähr gleich und verändern sich nur in sehr engen Grenzen, mit Werten um 3 mOhm. Das deckt sich mit den Vermutungen und Untersuchungen zu den Membranen der Firma JSR, welche bisher gemacht worden sind. Anders als bei den vorangegangenen MEAs ist eine ausgeprägte Elektrodendegradation über der Zeit nicht zu erkennen. Die Änderung der Ausdehnung beider Halbkreise ist moderat, bis auf die Werte der Messung von 235 h. Bei den Messungen von 144 h und 168 h sind im hochfrequenten Bereich Ausbeulungen zu erkennen.

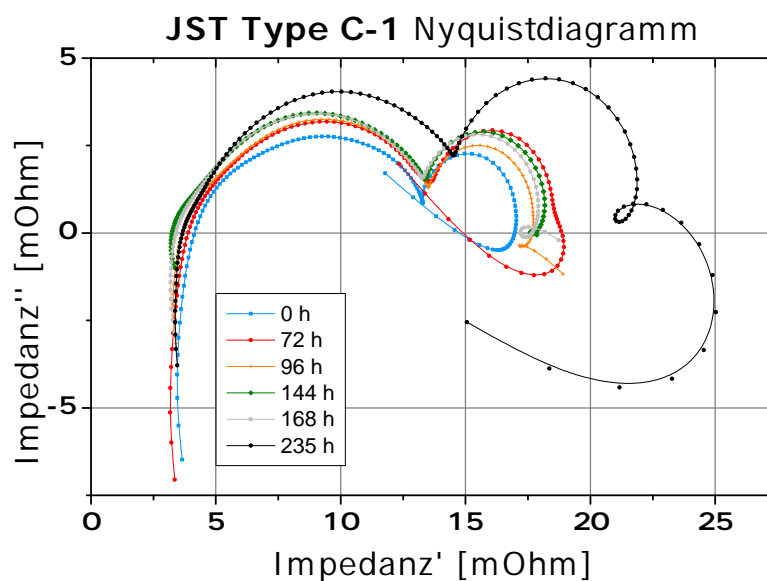


Abbildung 5.40: Nyquist Diagramm der JST Type C-1 von Dauerversuchen

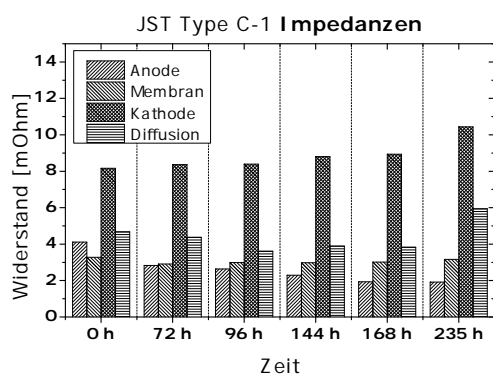


Abbildung 5.41: Widerstände der JST Type C-1 im Dauertest

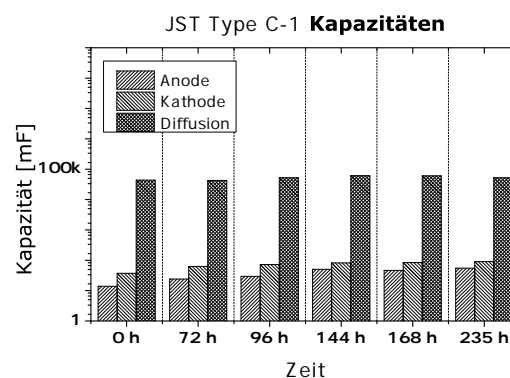
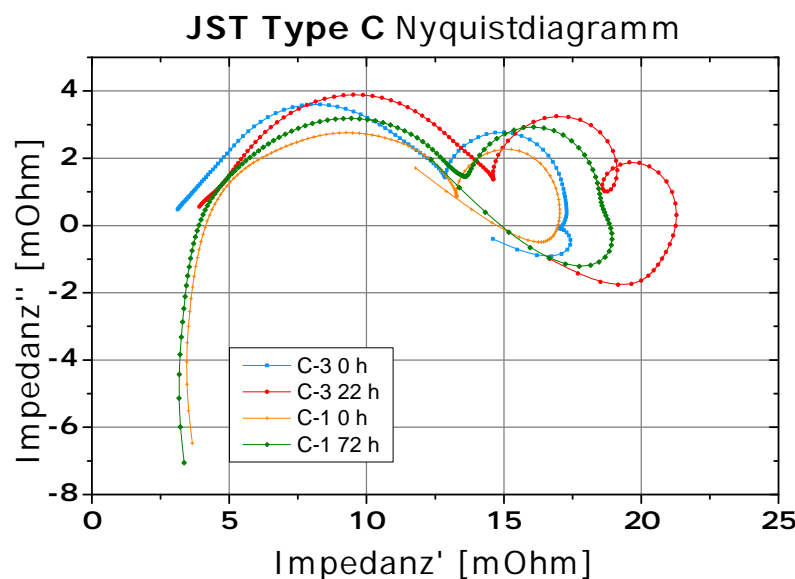


Abbildung 5.42: Kapazitäten der JST Type C-1 im Dauertest

Eine deutlich längere Laufzeit im Dauerversuch erreicht die JST Type C-1 MEA mit 235 h und einem nur moderaten Spannungsabfall in den letzten 100 h und stabiler Zellspannung während des Versuchs, wie Abbildung 5.30 zu entnehmen ist. Trotz fehlender Strom-Spannungs-Kennlinien für die einzelnen Etappen im Dauerversuch, kann anhand der Impedanzschaubilder in Abbildung 5.41 und 5.42 auf die Degradation der Elektroden geschlossen werden. Die MEA JST Type C-1 verfügt an der Anode über eine doppelt so hohe Beladung an Katalysatormaterial mit  $1,0 \text{ mg Platin} / \text{cm}^2$  und einer nochmal erhöhten Beladung von  $1,2 \text{ mg Platin} / \text{cm}^2$  an der Kathode. Das Ionomer Nafion® ist auch hier der reaktiven Schicht zu 30 % beigemischt. Wie die zuvor besprochenen MEAs zeigt die JST Type C-1 einen Membranwiderstand mit Werten von um 3 mOhm in einem gleichbleibenden Bereich. Auffällig ist auch, wie bei der JST Type C-5, die Abnahme des Anodenwiderstands mit zunehmender Dauer des Versuchs. Mit einem Startwert von 4,11 mOhm und einem Widerstand von 1,92 mOhm nach Abschluss der Versuche halbiert sich dieser Wider-

stand und lässt somit nicht auf eine Degradation der Anode schließen. Mit den Beobachtungen aus den vorher gemachten Messungen und Simulationen ist eine Degradation beider Elektroden nicht erkennbar und führt daher auf die Kathode als Degradationsgrund. Bei dieser Zelle ist ein Anstieg des Kathodenwiderstands zu beobachten, doch ist dies verglichen mit den vorangegangenen Brennstoffzellen ein sehr moderater Anstieg und vergleichsweise niedrigen absoluten Werten von 8,2 mOhm (0 h) und 10,44 mOhm (235 h). Ein erhöhter Diffusionswiderstand ist bei der Messung bei 235 h festzustellen.



**Abbildung 5.43:** Nyquist Diagramm der JST Type C-1 und JST Type C-3 von Dauerversuchen

Das Nyquistdiagramm in Abbildung 5.43 vermittelt anschaulich die Impedanzspektren der MEAs JST Type C-1 und C-3. Da diese beiden MEAs sich nur in der Beladung der reaktiven Schicht unterscheiden, kann die Veranschaulichung einen Überblick über die Elektrodendegradation liefern. Die Membranwiderstände sind in allen Messungen mit Werten um 3 mOhm gleich hoch und sind damit auch bei der JST Type C-3 in dem, aus den vorhergehenden Ergebnissen, erwarteten Bereich eines niedrigen Membranwiderstands der aromatischen Elektrolytmembran. Die Gesamtwiderstände sind am Anfang beider Dauermessungen in einem ähnlich hohen Bereich, welcher ungefähr 16 mOhm beträgt. Änderung dieses Widerstands ergeben sich erst nach den Dauerversuchen. Während die JST Type C-1 nach 72 h einen Gesamtwiderstand von ungefähr 18 mOhm aufweist, hat die JST Type C-3 schon nach 22 h einen Widerstand von 21 mOhm und liegt damit nach erst knapp einem Drittel der Zeit 16 % über dem Widerstandswert der JST Type C-1. Dabei erhöhen sich die Elektrodenwiderstände, während die Werte für die Diffusion nahezu gleich bleiben. Daraus kann eindeutig geschlossen werden, in welchen Bereichen Verbesserungen an der MEA vorgenommen werden müssen. Die Nyquistdarstellungen der JST Type C-1 und C-3 zeigen nicht die gestauchte Halbkreisform, wie die der MEAs JST Type C-5 und C-10. Dies



könnte mit der Presstemperatur und der Pressdauer zusammenhängen. Bei der MEA JST Type C-3 können wieder linear abfallende Flanken im hochfrequenten Bereich herausgelesen werden.

Diese Ergebnisse implizieren eine verbesserte Elektrodenstabilität an Anode und Kathode, wenn die Brennstoffzellen mit den Membranen JST Type C mit einer höheren Beladung der reaktiven Schicht hergestellt werden. Die niedrigen absoluten Werte für die Widerstände und die Stabilität im Dauerversuch lassen darauf schließen.

Eine mögliche Erklärung für die Degradation der Elektroden ist die Verwendung von Nafion als Ionomer unter den relativ harten Testbedingungen. Wird davon ausgegangen, dass Nafion nur bis Temperaturen um 80 °C thermisch beständig ist und ausreichend befeuchtet werden muss, kann außerdem davon ausgegangen werden, dass die Degradation der Elektroden mit dem Austausch des Ionomers im Elektrodenmaterial verbessert werden kann. Untersuchungen der Firma JSR haben eine deutlich verlängerte Dauerhaltbarkeit bei Betriebskonditionen von 110 °C Zelltemperatur und 50 %-iger Befeuchtung Gasbefeuchtung bei der JSR Membran im Vergleich zu einer fluorierten Membran festgestellt [9]. Erwähnt werden muss an dieser Stelle, dass die Elektrodenzusammensetzung und genaue Testprozedur nicht bekannt ist und so schwer verglichen werden kann. Um diese positiven Eigenschaften in die MEA mit JST-Membranen zu übernehmen, sollte als Ionomerpulver Material der JST-Membran verwendet werden. So kann ausgeschlossen werden, dass bei dem Betrieb mit einer erhöhten Zelltemperatur oder trockenen Betriebsbedingungen die Degradation des perfluorierten Nafion®-Ionomers die Performance der JSR-Membran beeinträchtigt.

Verbesserungen an der Elektrode sollten also zunächst im Bereich des Ionomers als Bestandteil der Elektrode vorgenommen werden. Eine erhöhte Beladung mit dem Katalysator Platin kann zu Verbesserungen der Dauerhaltbarkeit führen, nimmt man die Ergebnisse der MEA JST Type C-1 als Anhaltspunkt. Eine erhöhte Dauerhaltbarkeit und moderat ansteigende Widerstände und Impedanzen dienen als Basis für diese Überlegungen. Dabei ist zuvor festgestellt worden, dass vor allem die Kathode degradiert und die Anode in manchen Fällen sogar verbesserte Stabilität im Laufe des Dauertests aufwies. Dies kann mit den Diffusionsvorgängen an der Kathode zusammenhängen, die eine deutlich höhere Größenordnung haben, als die an der Kathode.



## 6 Zusammenfassung

Die PEM-Brennstoffzelle als Energielieferant für portable und schnell verfügbare Systeme hat einen wichtigen Stellenwert für zukünftige Entwicklungen in der Energiebereitstellung der Zukunft. Verbesserungen im Bereich des Elektrolyts und der Elektroden sind anzustreben um die Betriebsbedingungen der Zelle auszuweiten und die Einsatzmöglichkeiten bei, zum Beispiel geringer Befeuchtung oder erhöhter Zelltemperatur, zu vergrößern. Die vorliegende Arbeit liefert einen Überblick über die Mechanismen des Wasserhaushalts und der Degradation von PEM-Brennstoffzellen, welche sich vor allem im Bereich der Membran-Elektroden-Einheit abspielen. Dazu wurde der Herstellungsprozess einer Membran-Elektroden-Einheit an einer Elektroden-sprühanlage und anschließendem Verpressen der Elektroden mit der Membran und Gasdiffusionsschichten mit unterschiedlichen Herstellparametern dargestellt, durchgeführt und systematisiert. Im Anschluss an die Herstellung wurden die Membran-Elektroden-Einheiten durch Teststandsversuche mit unterschiedlichen Verfahren getestet und protokolliert. Diese Tests waren die Grundlage für die anschließende Charakterisierung, in der es galt die optimalen Herstellparameter und -verfahren zu ermitteln.

Dabei wurde der Einfluss von Presstemperatur, Pressdauer, Katalysator, Gasdiffusionsschicht, Zelltemperatur und Gasbefeuchtung näher untersucht. Während die vier erstgenannten Herstellparameter vor den Test der Brennstoffzellen festgelegt worden, konnten die Zelltemperatur und die Gasbefeuchtung während der Tests variiert werden. Um eine Vergleichbarkeit herzustellen, wurden Testabläufe und auch die Herstellkriterien vorher festgelegt. Die Presstemperatur wurde in einem Bereich von 140 °C bis 210 °C variiert, während die Pressdauer in der verwendeten Heißpresse zwischen einer und zehn Minuten variiert wurde. Die Katalysatorbeladung wurde zwischen 0,5 mg Platin /cm<sup>2</sup> und 1,2 mg Platin /cm<sup>2</sup> und einem prozentual festbleibendem Anteil eines Ionomers bei allen MEAs geändert. Die Gasdiffusionsschicht unterschied sich zwischen Kohlenstoffgewebe und Kohlenstoffpapier um den Zutritt der Reaktionsgase zu begünstigen. Um den erweiterten Betriebsbedingungen und Einsatzmöglichkeiten neuer PEM-Brennstoffzellen Rechnung zu tragen wurden die Testbedingungen auf die verwendeten Membranen ausgelegt und erhöhte Zelltemperaturen in der Testprozedur verwendet. Sie wurden im Bereich von 85 °C und 95 °C variiert. Die relative Feuchte der Gase, welche auch den Feuchtigkeitsgehalt der Membran beeinflusst, wurde über einen Bereich von 50 bis 100 % variiert.

Nach der Auswertung von Strom-Spannungs-Kennlinien, Elektrochemischen Impedanzspektren und Dauerversuchen der Brennstoffzellen können Aussagen über optimale Herstell- und Betriebsparameter gemacht werden. Für die Herstellung wurden Parameter gefunden, welche im Bereich von 170 °C für die Presstemperatur von Gasdiffusionsschicht und CCM und einer bis fünf Minuten für die Presszeit betragen. Abweichende Herstellparameter lieferten keine besseren Ergebnis-

se und sind daher zu vermeiden. Als Gasdiffusionsschicht sollte, basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit SGL BC 25 verwendet und einer mit auf Gewebe basierenden Kohlenstoffdiffusionsschicht vorgezogen werden. Die Katalysatorbeladung mit Platin sollte höher als  $0,5 \text{ mg Platin} / \text{cm}^2$  sein, um die Dauerhaltbarkeit der Zellen unter den gewählten Testbedingungen zu erhöhen. Erhöhte Temperaturen von  $95^\circ\text{C}$  werden von der getesteten Membran vertragen, führen aber zu einem Abfall der Zelleistung. Vermutlich trägt die hohe Zelltemperatur auch zur Degradation der Elektroden bei. Erklärt werden kann dies durch die Zersetzung des den Elektroden beigemischten thermisch nicht ausreichend stabilen Nafionpulvers. Des Weiteren wirkt eine trockene Befeuchtung von 50 % relativer Feuchte der Reaktionsgase stark leistungshemmend und sollte für optimale Leistungsergebnisse vermieden werden.

Im Laufe der Messungen stellte sich heraus, dass ein defekter Massflowcontroller die Messwerte von zwei Brennstoffzellen mit den untersuchten Membran-Elektroden-Einheiten verfälschten und so einen Vergleich mit den anderen Testobjekten erschwerten. Dieses Problem wurde behoben.

In dieser Arbeit wurden die Einflüsse der Herstellung und der Betriebsparameter dargestellt und diskutiert. Die Charakterisierung der Elektrolytmembran wurde durchgeführt und zeigt auf eine Temperaturabhängigkeit bei Herstellung der Membran und dem Betrieb der Membran in einer Brennstoffzelle. Sie ist als thermisch, chemisch und physikalisch stabil anzusehen und erzielt auch teilweise von der Automobilbranche verlangte Leistungen in einem erweiterten Betriebsbereich. Das Problem der Elektrodendegradation sollte durch eine in der Arbeit vorgeschlagene Optimierung beseitigt werden.

## 7 Ausblick

Zur weiteren Charakterisierung der getesteten Membran sollten Veränderungen an der Testprozedur und den Herstellparametern vorgenommen werden um die Ergebnisse dieser Studienarbeit zu überprüfen. Insbesondere der Einfluss der Elektroden auf die Degradation der Brennstoffzelle sollte dazu untersucht werden. Wie in Kapitel 3 erläutert wurde, kommt es bei Temperaturen über 90 °C zur Zerstörung der Sulfonsäuregruppen. Vermutlich wurde dadurch das Nafionpulver in der Elektrode der getesteten MEAs mit JST Type C Membran zersetzt. Um zu bestätigen, dass die verwendeten Testbedingungen zur beobachteten Elektrodegradation führen sollten Versuche mit maximal 85 °C Zelltemperatur durchgeführt werden. Des Weiteren sollte auch der Einfluss der über einen weiten Bereich (50-100 %) geänderten relativen Feuchte der Gase auf die Dauerhaltbarkeit der MEAs untersucht werden. Zur Untersuchung der Elektrodenstabilität sollte die Katalysatorbeladung mit Platin variiert werden, ohne dabei den Wert von 0,5 mg Platin / cm<sup>2</sup> zu unterschreiten, da dies zur schlechten Zellperformance führt. Um einen etwaigen übermäßigen Druckeinfluss an diesem Teststand auszuschließen, sollten auch in dieser Richtung Versuche durchgeführt werden. Des Weiteren können beim Test der Brennstoffzelle Multimäandergasverteilerplatten eingesetzt werden um den Druckverlust über den Platten zu vermindern und so die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle zu steigern.

Die Herstellparameter sollten ein weiteres Mal die Temperatur 210 °C beinhalten, da die Tests dieser Zellen auf einem Teststand mit defektem Massflowcontroller durchgeführt worden sind und damit die Vergleichbarkeit nicht mehr gegeben war. Der Teststand sollte weitergehend mit einer besseren Software ausgestattet werden, um die Protokollierung der Messdaten zu vereinfachen und ausweiten zu können. Auch die Beschichtung an der Trockensprühanlage sollte verbessert werden um Inhomogenitäten in der Elektrodenstruktur auszuschließen.

Mit dem Ausblick auf die Verwendung dieser Membranen in der Automobilindustrie und dem Leistungsziel von 1 A/cm<sup>2</sup> bei 600 mV Zellspannung [6] besteht bei den Membran-Elektroden-Einheiten noch Verbesserungsbedarf, vor allem für den Betrieb bei geringer Befeuchtung und erhöhter Zelltemperatur. Die Brennstoffzellen welche mit MEAs ausgestattet waren, die mit einer Presstemperatur von 170 °C und einer Pressdauer von 5 min hergestellt worden, können diese Leistungsanforderung gerade erreichen.



## 8 Anhang

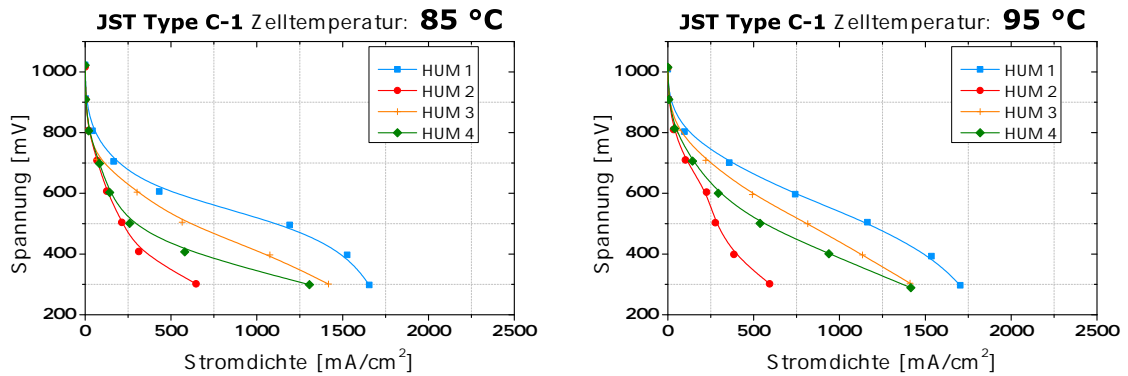


Abbildung 8.1: Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-1 Membran

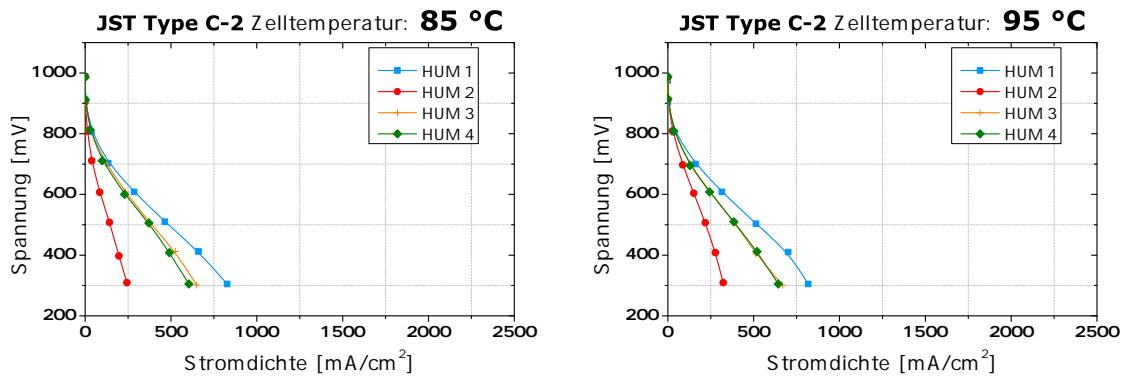


Abbildung 8.2: Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-2 Membran

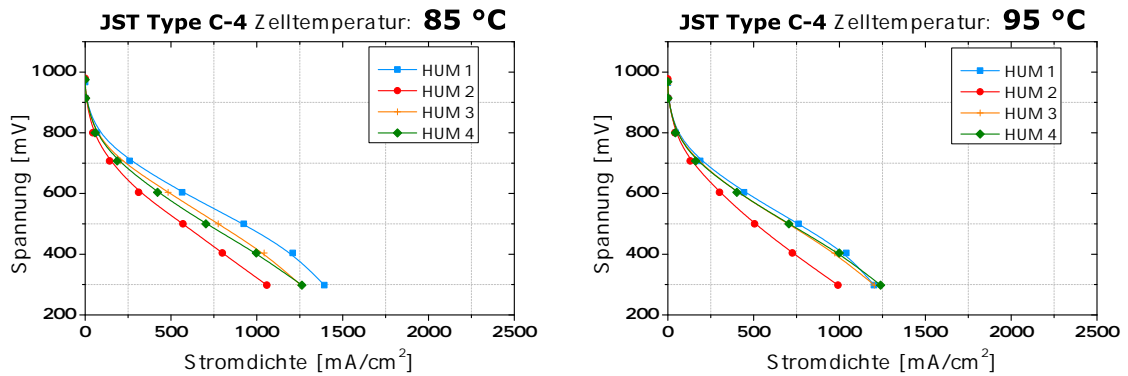


Abbildung 8.3: Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-4 Membran

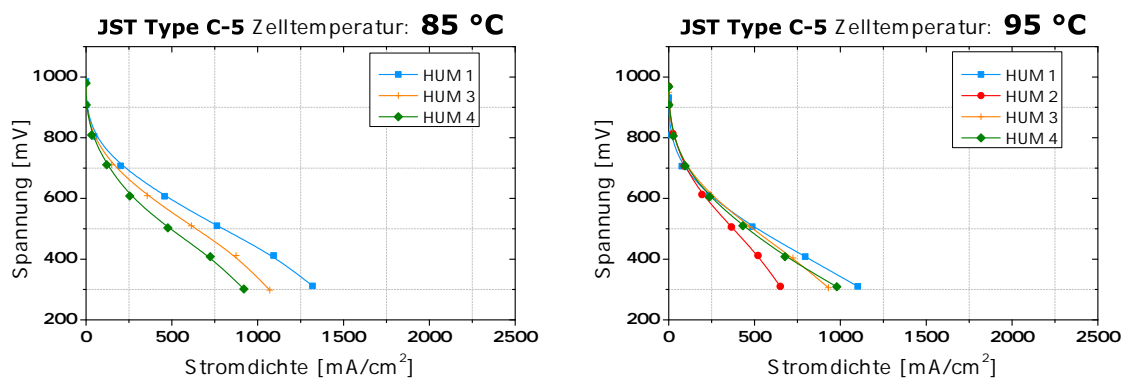


Abbildung 8.4: Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-5 Membran

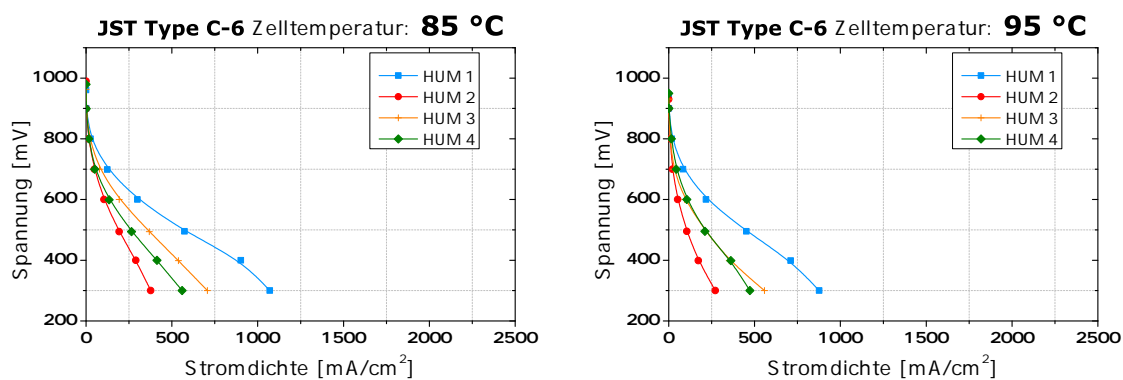


Abbildung 8.5: Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-6 Membran

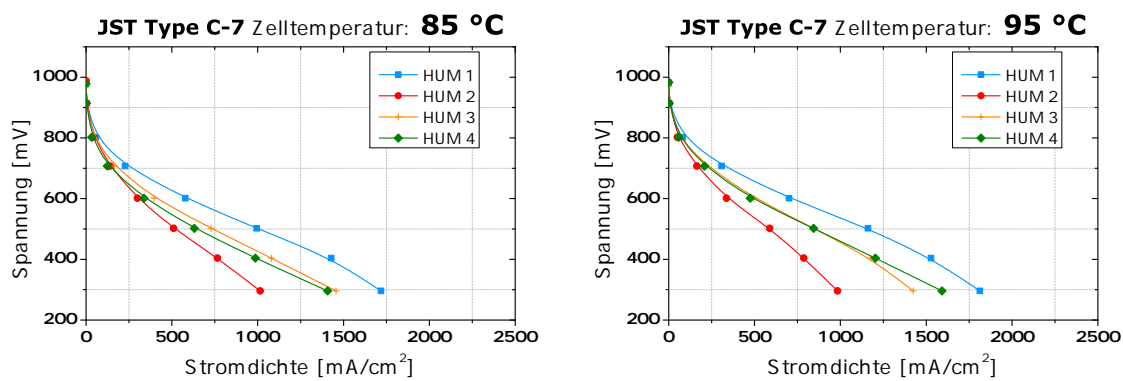


Abbildung 8.6: Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-7 Membran



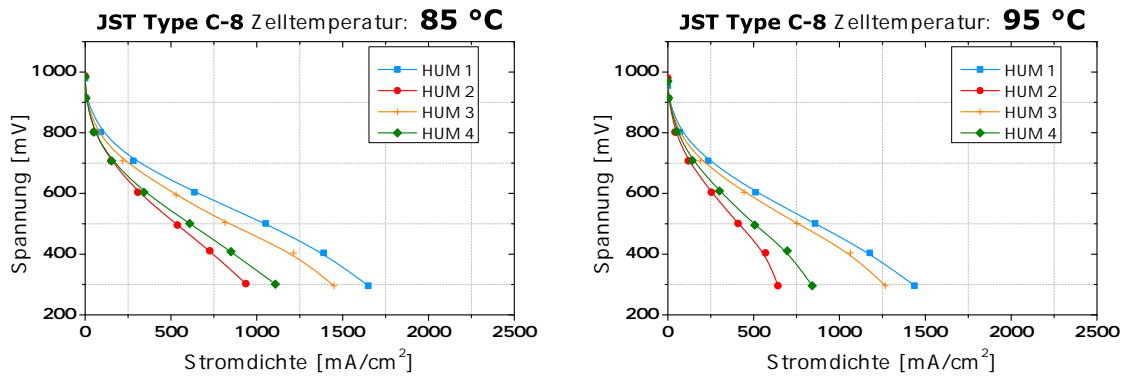


Abbildung 8.7: Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-8 Membran

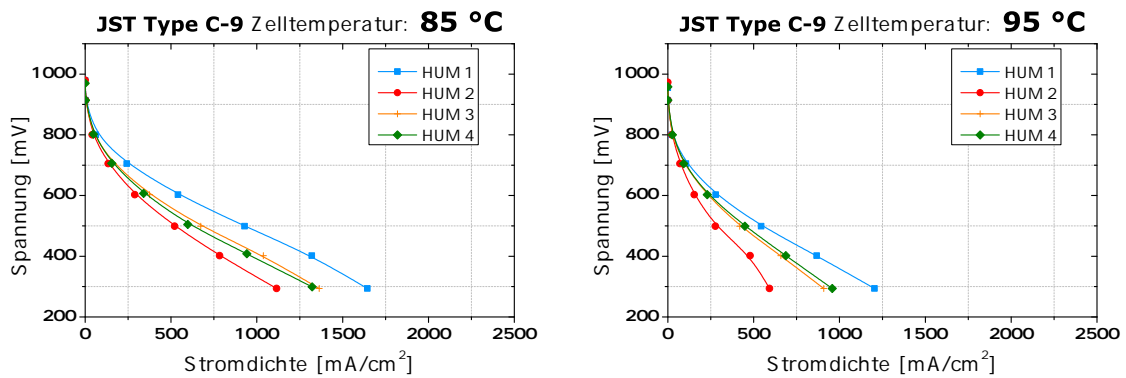


Abbildung 8.8: Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-9 Membran

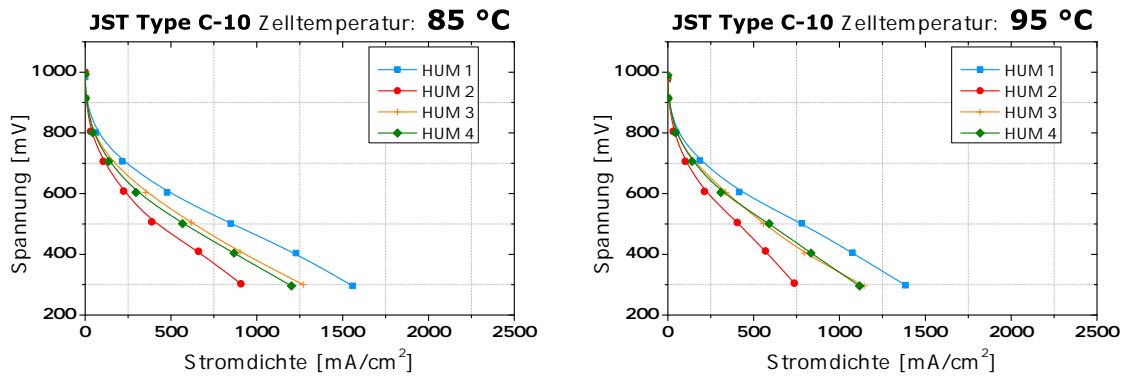
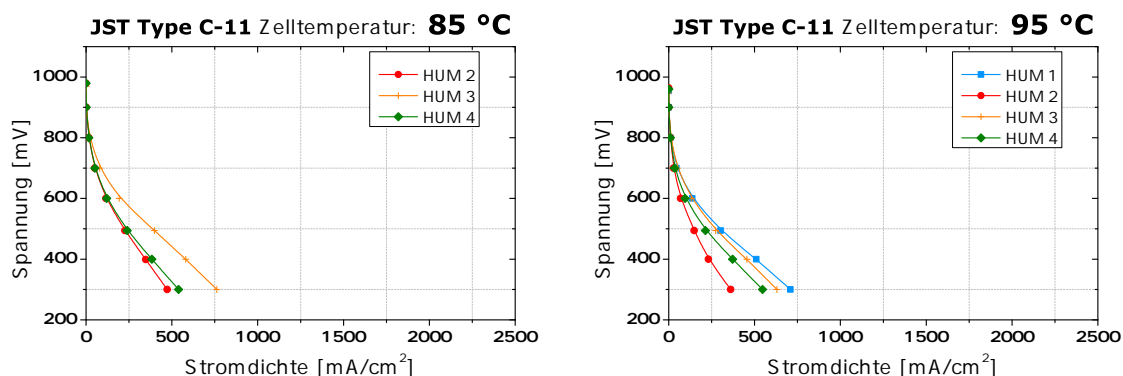
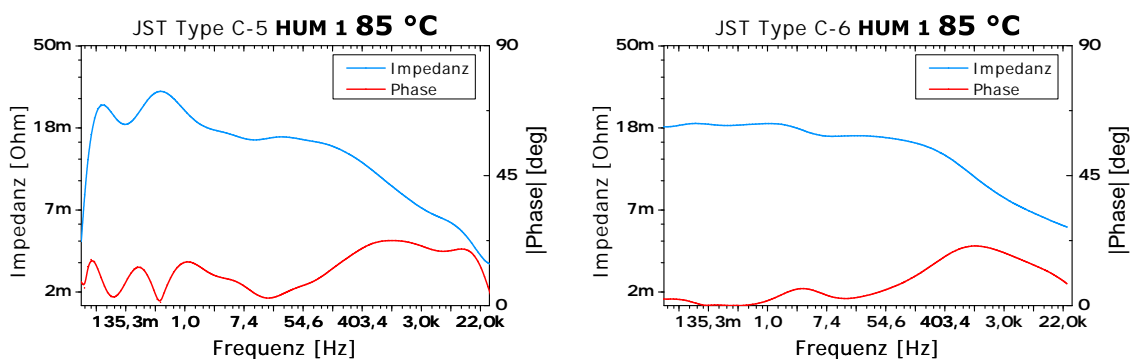


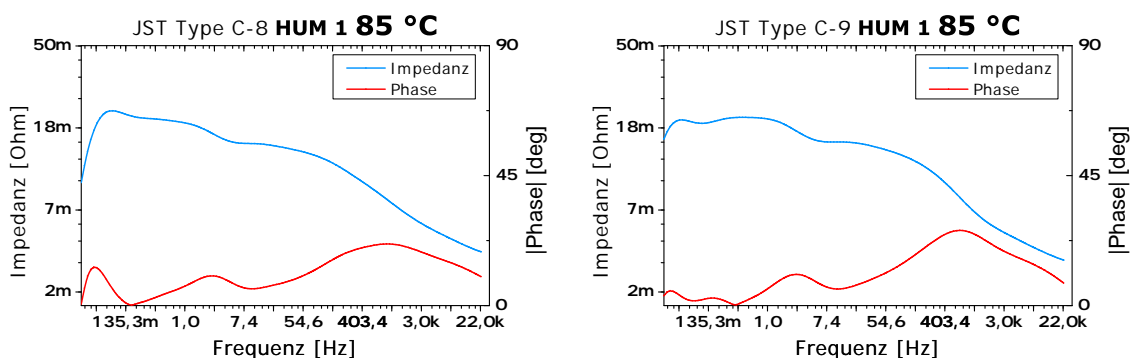
Abbildung 8.9: Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-10 Membran



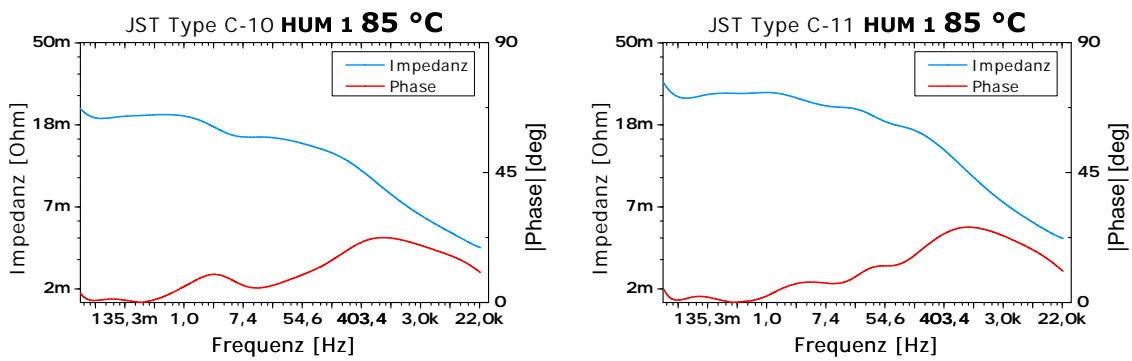
**Abbildung 8.10:** Strom-Spannungs-Kennlinien der JST Type C-11 Membran



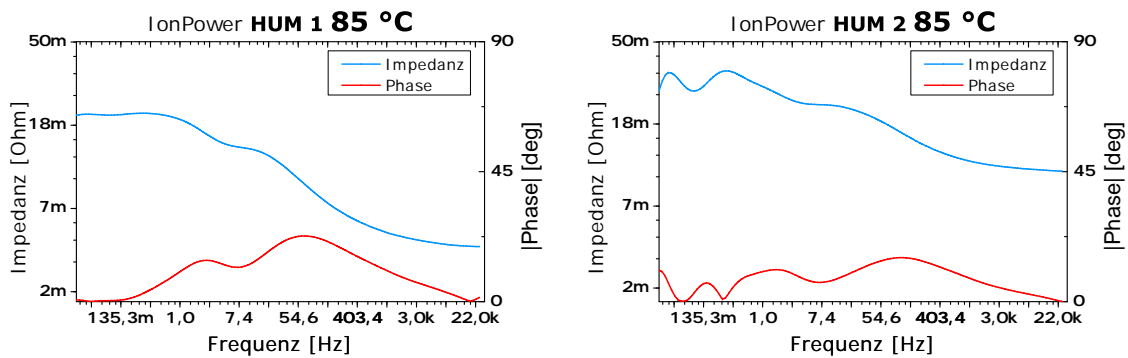
**Abbildung 8.11:** Bodediagramm der JST Type C-5 und C-6 bei Befeuchtungsstufe HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur



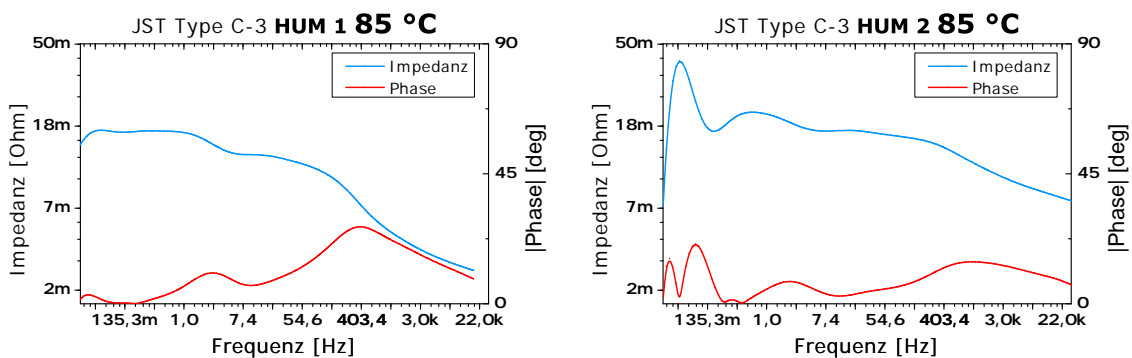
**Abbildung 8.12:** Bodediagramm der JST Type C-8 und C-9 bei Befeuchtungsstufe HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur



**Abbildung 8.13:** Bodediagramm der JST Type C-10 und C-11 bei Befeuchtungsstufe HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur



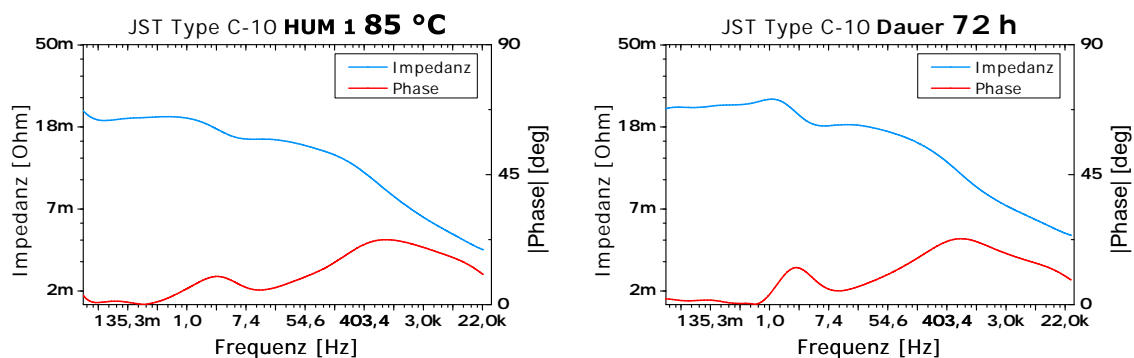
**Abbildung 8.14:** Bode-Diagramm der IonPower-Membran bei unterschiedlicher Befeuchtung und einer Zelltemperatur von 85 °C



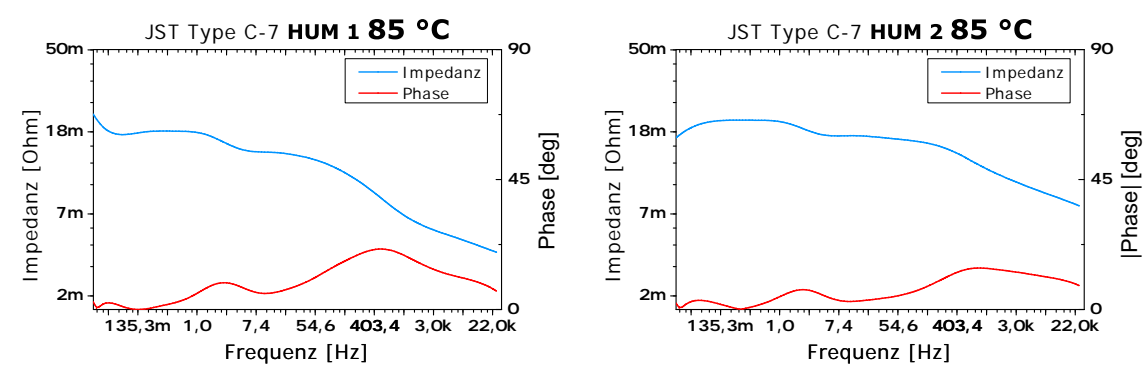
**Abbildung 8.15:** Bode-Diagramm der JST Type C-3-Membran bei unterschiedlicher Befeuchtung und einer Zelltemperatur von 85 °C

Membrantyp und Befeuchtung	Simulationsfehler
Ion Power HUM 1	2,08 %
Ion Power HUM 2	5,43 %
JST Type C-1 72 h	2,6 %
JST Type C-1 96 h	2,6 %
JST Type C-1 144 h	2,6 %
JST Type C-1 168 h	2,6 %
JST Type C-1 235 h	2,6 %
JST Type C-3 HUM 1	3,4 %
JST Type C-3 HUM 2	1,3 %
JST Type C-3 22 h	2,6 %
JST Type C-4 HUM 1	1,5 %
JST Type C-5 HUM 1	1,8 %
JST Type C-5 88 h	2,12 %
JST Type C-6 HUM 2	1,5 %
JST Type C-7 HUM 1	1,0 %
JST Type C-7 HUM 2	1,2 %
JST Type C-7 Full	5 %
JST Type C-7 71 h	7,6 %
JST Type C-8 HUM 1	1,0 %
JST Type C-8 123 h	3,3 %
JST Type C-9 HUM 2	1,5 %
JST Type C-10 HUM 1	1,7 %
JST Type C-10 72 h	3,4 %
JST Type C-10 96 h	3,3 %
JST Type C-10 120 h	1,0 %
JST Type C-11 HUM 1	3,1 %

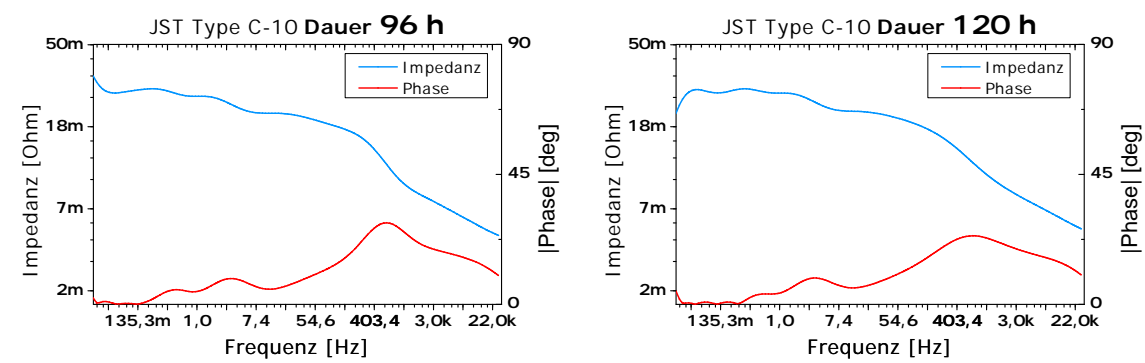
**Tabelle 8.1:** Fehler der Simulationsergebnisse in %



**Abbildung 8.17:** Bodediagramm nach 96 h (links) und 120 h (rechts) Dauertest an der JST Type C-10



**Abbildung 8.16:** Bode-Diagramm der JST Type C-7-Membran bei unterschiedlicher Befeuchtung und einer Zelltemperatur von 85 °C



**Abbildung 8.18:** Bodediagramm nach 96 h (links) und 120 h (rechts) Dauertest an der JST Type C-10

Bauteil	Wert
1	7,394 $m\Omega$
2	4,377 mF
$\alpha_Z$	0,7247
3	5,461 $m\Omega$
4	10,38 $m\Omega$
5	26,27 mF
$\alpha_Z$	0,6801
6	4,272 $m\Omega$
7	23,7 F
$\alpha_Z$	1,121
8	11,03 nH

**Tabelle 8.2:** Simulation der Widerstände für JST Type C-2 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur

Bauteil	Wert
1	2,126 $m\Omega$
2	3,93 mF
$\alpha_Z$	1,12
3	3,104 $m\Omega$
4	11,59 $m\Omega$
5	25,41 mF
$\alpha_Z$	0,7758
6	5,699 $m\Omega$
7	91,8 F
$\alpha_Z$	1,206
8	5,025 nH

**Tabelle 8.3:** Simulation der Widerstände für JST Type C-5 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur

Bauteil	Wert
1	1,332 $m\Omega$
2	4,342 mF
$\alpha_Z$	0,9193
3	2,552 $m\Omega$
4	12,11 $m\Omega$
5	29,77 mF
$\alpha_Z$	0,6396
6	4,044 $m\Omega$
7	67,94 F
$\alpha_Z$	1,192
8	2,946 nH

**Tabelle 8.4:** Simulation der Widerstände für JST Type C-8 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur

Bauteil	Wert
1	2,11 $m\Omega$
2	16,94 mF
$\alpha_Z$	0,528
3	1,959 $m\Omega$
4	9,222 $m\Omega$
5	70,29 mF
$\alpha_Z$	0,8081
6	3,666 $m\Omega$
7	75,62 F
$\alpha_Z$	1,216
8	1,92 nH

**Tabelle 8.5:** Simulation der Widerstände für JST Type C-3 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur

Bauteil	Wert
1	2,896 $m\Omega$
2	5,738 mF
$\alpha_Z$	0,5289
3	2,192 $m\Omega$
4	9,778 $m\Omega$
5	53,48 mF
$\alpha_Z$	0,74
6	3,471 $m\Omega$
7	77,88 F
$\alpha_Z$	1,202
8	1,977 nH

**Tabelle 8.6:** Simulation der Widerstände für JST Type C-7 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur

Bauteil	Wert
1	1,358 $m\Omega$
2	5,889 mF
$\alpha_Z$	0,9016
3	2,541 $m\Omega$
4	12,16 $m\Omega$
5	36,03 mF
$\alpha_Z$	0,7371
6	4,405 $m\Omega$
7	65,61 F
$\alpha_Z$	1,224
8	3,336 nH

**Tabelle 8.7:** Simulation der Widerstände für JST Type C-9 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur

Bauteil	Wert
1	3,318 $m\Omega$
2	11,55 mF
$\alpha_Z$	0,5277
3	2,33 $m\Omega$
4	10,75 $m\Omega$
5	36,21 mF
$\alpha_Z$	0,7298
6	4,043 $m\Omega$
7	71,66 F
$\alpha_Z$	1,232
8	2,632 nH

**Tabelle 8.8:** Simulation der Widerstände für JST Type C-10 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur

Bauteil	Wert
1	1,952 $m\Omega$
2	3,148 mF
$\alpha_Z$	0,9527
3	3,893 $m\Omega$
4	11,15 $m\Omega$
5	21,29 mF
$\alpha_Z$	0,7717
6	2,396 $m\Omega$
7	66,06 F
$\alpha_Z$	1,176
8	4,437 nH

**Tabelle 8.9:** Simulation der Widerstände für JST Type C-6 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur

Bauteil	Wert
1	1,253 $m\Omega$
2	5,81 mF
$\alpha_Z$	0,7977
3	2,83 $m\Omega$
4	19,96 $m\Omega$
5	18,73 mF
$\alpha_Z$	0,6281
6	3,113 $m\Omega$
7	39,53 F
$\alpha_Z$	1,169
8	3,444 nH

**Tabelle 8.10:** Simulation der Widerstände für JST Type C-11 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur

Bauteil	Wert
1	4,109 $m\Omega$
2	13,94 mF
$\alpha_Z$	0,6495
3	3,279 $m\Omega$
4	8,162 $m\Omega$
5	37,22 mF
$\alpha_Z$	0,697
6	4,679 $m\Omega$
7	43,55 F
$\alpha_Z$	1,143
8	11,46 nH

**Tabelle 8.11:** Simulation der Widerstände für JST Type C-1 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur nach 0 h Dauerversuch

Bauteil	Wert
1	2,83 $m\Omega$
2	24,12 mF
$\alpha_Z$	0,619
3	2,908 $m\Omega$
4	8,364 $m\Omega$
5	62,85 mF
$\alpha_Z$	0,7663
6	4,379 $m\Omega$
7	42,45 F
$\alpha_Z$	1,138
8	12,59 nH

**Tabelle 8.12:** Simulation der Widerstände für JST Type C-1 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur nach 72 h Dauerversuch

Bauteil	Wert
1	2,635 $m\Omega$
2	29,66 mF
$\alpha_Z$	0,6107
3	2,988 $m\Omega$
4	8,398 $m\Omega$
5	72,38 mF
$\alpha_Z$	0,7755
6	3,61 $m\Omega$
7	52,48 F
$\alpha_Z$	1,137
8	6,112 nH

**Tabelle 8.13:** Simulation der Widerstände für JST Type C-1 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur nach 96 h Dauerversuch

Bauteil	Wert
1	2,29 $m\Omega$
2	50,65 mF
$\alpha_Z$	0,5841
3	2,98 $m\Omega$
4	8,803 $m\Omega$
5	81,58 mF
$\alpha_Z$	0,7767
6	3,895 $m\Omega$
7	61,14 F
$\alpha_Z$	1,179
8	2,115 nH

**Tabelle 8.14:** Simulation der Widerstände für JST Type C-1 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur nach 144 h Dauerversuch



Bauteil	Wert
1	1,932 $m\Omega$
2	46,3 mF
$\alpha_Z$	0,6479
3	3,012 $m\Omega$
4	8,939 $m\Omega$
5	84,5 mF
$\alpha_Z$	0,7914
6	3,831 $m\Omega$
7	60,55 F
$\alpha_Z$	1,181
8	5,336 nH

**Tabelle 8.15:** Simulation der Widerstände für JST Type C-1 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur nach 168 h Dauerversuch

Bauteil	Wert
1	1,92 $m\Omega$
2	54,61 mF
$\alpha_Z$	0,5717
3	3,165 $m\Omega$
4	10,44 $m\Omega$
5	90,47 mF
$\alpha_Z$	0,8036
6	5,94 $m\Omega$
7	52,19 F
$\alpha_Z$	1,218
8	7,062 nH

**Tabelle 8.16:** Simulation der Widerstände für JST Type C-1 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur nach 235 h Dauerversuch

Bauteil	Wert
1	1,402 $m\Omega$
2	5,74 mF
$\alpha_Z$	0,9
3	2,93 $m\Omega$
4	10,65 $m\Omega$
5	41,82 mF
$\alpha_Z$	0,7851
6	4,262 $m\Omega$
7	58,38 F
$\alpha_Z$	1,208
8	2,272 nH

**Tabelle 8.17:** Simulation der Widerstände für JST Type C-3 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur nach 22 h Dauerversuch

Bauteil	Wert
1	1,432 $m\Omega$
2	8,804 mF
$\alpha_Z$	0,8826
3	3,21 $m\Omega$
4	17,39 $m\Omega$
5	24,04 mF
$\alpha_Z$	0,7034
6	7,169 $m\Omega$
7	13,89 F
$\alpha_Z$	1,089
8	2,379 nH

**Tabelle 8.18:** Simulation der Widerstände für JST Type C-5 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur nach 88 h Dauerversuch

Bauteil	Wert
1	3,947 $m\Omega$
2	7,407 mF
$\alpha_Z$	0,5258
3	2,679 $m\Omega$
4	12,86 $m\Omega$
5	35,95 mF
$\alpha_Z$	0,7553
6	4,527 $m\Omega$
7	197,8 F
$\alpha_Z$	1,428
8	2,711 nH

**Tabelle 8.19:** Simulation der Widerstände für JST Type C-10 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur nach 72 h Dauerversuch

Bauteil	Wert
1	4,51 $m\Omega$
2	5,913 mF
$\alpha_Z$	0,6192
3	2,718 $m\Omega$
4	14,08 $m\Omega$
5	34,03 mF
$\alpha_Z$	0,8727
6	6,414 $m\Omega$
7	11,31 F
$\alpha_Z$	1,019
8	3,49 nH

**Tabelle 8.20:** Simulation der Widerstände für JST Type C-10 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur nach 96 h Dauerversuch

Bauteil	Wert
1	4,351 $m\Omega$
2	6,15 mF
$\alpha_Z$	0,5694
3	2,893 $m\Omega$
4	15,59 $m\Omega$
5	28,18 mF
$\alpha_Z$	0,7495
6	5,108 $m\Omega$
7	35,14 F
$\alpha_Z$	1,193
8	3,021 nH

**Tabelle 8.21:** Simulation der Widerstände für JST Type C-10 HUM 1 und 85 °C Zelltemperatur nach 96 h Dauerversuch

## Literaturverzeichnis

- [1] Altmann, S.: *Untersuchungen zur Realisierung von kombinierten regenerativen Brennstoffzellen (URFC)*, Dissertation, Universität Stuttgart (Technische Hochschule), Oktober 2010
- [2] Asghari, S.: Study of PEM fuel cell performance by electrochemical impedance spectroscopy, *International journal of hydrogen energy*, 2010
- [3] Dubbel, H.: *Dubbel - Taschenbuch für den Maschinenbau*, 21. Aufl., Springer, 2005
- [4] EGG Technical Services, I.: *Fuel Cell Handbook*, 7. Aufl., U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, 2004
- [5] Eichlseder, H.: *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik*, Vieweg + Teubner, 2010
- [6] Friedrich, A.: Persönliches Gespräch, *DLR*, 2011
- [7] Funke, P. D. K.: *Apparative Methoden in der Physikalischen Chemie*, Techn. Ber., Institut für Physikalische Chemie Münster, 2002
- [8] Gewies, D.-P. S.: *Modellgestuetzte Interpretation der elektrochemischen Charakteristik von Festoxid Brennstoffzellen mit Ni YSZ Cermetanoden*, Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultaet der Ruprecht-Karls-Universitaet Heidelberg, 1 2009
- [9] Goto, K.: Development of Aromatic Polymer Eletrolyte Membrane with High Conductivity and Durability for Fuel Cell, *Polymer Journal*, 2009
- [10] Gülzow, E.: Dry layer preparation and characterisation of polymer electrolyte fuel cell components, *Journal of Power Sources*, 1999
- [11] Ise, M.: *Polymer-Elektrolyt-Membranen: Untersuchungen zur Mikrostruktur und zu den Transporteigenschaften für Protonen und Wasser*, Dissertation, Universität Stuttgart (Technische Hochschule), 2000
- [12] Kaz, T.: *Herstellung und Charakterisierung von Membran-Elektroden-Einheiten für Niedertemperatur Brennstoffzellen*, Dissertation, Universität Stuttgart (Technische Hochschule), 2008
- [13] Kerres, J.: *Development of ionomer membranes for fuel cells*, Techn. Ber., Institute for Chemical Engineering, University of Stuttgart, 2000
- [14] Kurzweil, P.: *Brennstoffzellentechnik*, Vieweg + Teubner, 2003
- [15] Larminie, J.: *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley, 2003
- [16] Lindinger, M.: Der saubere Strom muss in den Tank, *Frankfurter Allgemeine Zeitung*, April 2011

- [17] Macdonald, J. R.: Impedance Spectroscopy, *Annals of Biomedical Engineering*, 20:289-305, 1992
- [18] O'Hayre, R.: *Fuel Cell Fundamentals*, Bd. 2, Wiley, 2009
- [19] Schüth, F.: Die Bedeutung der Chemie für die Energiesysteme der Zukunft, *Frankfurter Allgemeine Zeitung*, April 2011
- [20] SGL,.: *SIGRACET GDL - Optimized Gas Diffusion Layers for All Fuel Cell Applications*, 1994
- [21] Smolinka, T.: *Untersuchungen an einer mit Reformat betriebenen PEM-Brennstoffzelle*, Dissertation, Universität Ulm, 2005
- [22] Söhn, M.: *Carbon Nanotubes as electrode substrate material for PEM fuel cells*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2010
- [23] Strunz, W.: *Einführung in die Impedanzspektroskopie*, Zahner elektrik, 2005
- [24] Vath, A.: *Dreidimensionale dynamische Modellierung und Berechnung von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellensystemen*, Dissertation, Universität Darmstadt, 2008
- [25] Völter, J.: Katalytische Wirksamkeit von reinem und von CO-vergiftetem Platin bei der p-H<sub>2</sub>-Umwandlung, *Z. anorg. allg. Chemie*, 1974
- [26] Voß, A.: Energiesysteme, in: *Energiesysteme II Skript*, 2010
- [27] Yuan, X.-Z.: *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells*, Springer, 2010
- [28] Zahner,.: *Thales User Manual for IM6 and IM6eX*, Juni 2006